

АВЕРИЧЕВ ОЛЕГ АНДРЕЕВИЧ

**СВС-ЭКСТРУЗИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Ti-Al-C**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2017

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук

Научный руководитель	Столин Александр Моисеевич, доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты	Глазов Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Фильтрационного горения», Отдел горения и взрыва, ФГБУН Институт проблем химической физики, г. Черноголовка Шляпин Сергей Дмитриевич, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится «...» декабря в на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:

<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Автореферат разослан «.....» октября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Разработка коррозионностойких и жаропрочных материалов является актуальной задачей. Такие материалы востребованы в различных отраслях промышленности. С момента изобретения промышленного процесса электролиза алюминия одним из ключевых элементов электролизера являются угольные аноды. Каждый год алюминиевая промышленность производит 8 млн т угольных анодов. Существующие на данный момент типы угольных анодов обладают рядом существенных недостатков, которые либо неизбежно приводят к тяжелым экологическим последствиям из-за выделения вредных веществ в атмосферу и водные стоки, образованию твердых отходов, либо не экономичны для предприятия с точки зрения срока службы и необходимости в постоянной замене. Так, применяемые в настоящее время самообжигающиеся угольные аноды выделяют в окружающую среду значительное количество фторидов и смолистых погонов, обладающих канцерогенной опасностью, и относятся к первому классу загрязнения, превышая допустимые санитарные нормы. Наиболее распространенные предварительно обожженные угольные аноды практически не выделяют смолистых соединений, однако срок службы электролизеров с такими анодами резко снижается с увеличением значения подаваемого тока. Также при увеличении силы тока на электролизерах возрастают их габариты, возникают проблемы с равномерностью токораспределения по подошве анода и, как следствие, ухудшаются условия для качественного спекания всего анода.

Из-за присущих угольным материалам недостатков и дополнительного расхода энергии, связанного с использованием угольных анодов, ведутся интенсивные поиски замены угольных анодов на другие материалы, которые были бы химически стабильными по отношению к смесям криолит-глинозем и кислороду, производимому на аноде.

Создание таких анодов развивается по нескольким направлениям: керметные аноды, металлические аноды, капсулированные градиентные композиционные материалы (КГКМ), а также аноды с защитными покрытиями. Исследования в этих направлениях интенсивно ведутся в ООО «Русал ИТЦ», ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИТУ МИСиС и других организациях. Однако, керметные аноды при высоких напряжениях электрического поля имеют склонность к растворению в криолите и нетехнологичны, а металлические анодные материалы сильно подвержены воздействию атомарного кислорода, что приводит к образованию окалины и постепенному осыпанию ее в криолит. Аноды на основе КГКМ лишены этих недостатков, но крайняя сложность и нетехнологичность производства при обозначенных выше объемах потребления анодов недопустима с экономической точки зрения.

Многообещающим для получения новых электродных материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе И.П. Боровинской с соавторами (ИСМАН) методом СВС-компактирования реализован процесс синтеза керметного материала на основе Zn_2SnO_4 из прессованных порошковых смесей $Zn + NiO + SnO_2$, который обладает низким удельным электросопротивлением в сочетании с химической стабильностью относительно различных электролитов и кислорода.

Применительно к задаче получения анодов необходимо отметить перспективность материалов на основе системы Ti-Al-C. Эти материалы по своим свойствам занимают

промежуточное положение между металлами и керамикой, сочетая высокую тепловую и электрическую проводимость, стойкость к тепловым ударам с низким удельным весом, высоким модулем упругости, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. При этом предполагается, что электроды на основе МАХ-фазы способны работать как нерасходуемые аноды, т.е. обладать нулевой эмиссией вредных веществ в атмосферу при работе, что говорит о перспективности их использования в качестве анодов для электролиза алюминия.

Актуальность данной работы определяется необходимостью разработки технологического процесса получения готовых к применению изделий в виде объемных компактных анодов из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C различных составов, используемых в производстве алюминия. В связи с этим представляется перспективным использование метода СВС-экструзии, позволяющего в одну технологическую стадию получать готовые компактные изделия заданной формы, состава и свойств. В этом методе совмещены два технологических процесса: синтез материала и формование изделий. Необходимо отметить, что задача получения готовых длинномерных компактных электродов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C с заданными свойствами является новой, до сих пор не реализованной другими авторами в России и за рубежом.

Цель работы:

Разработать технологический процесс и принципы получения объемных компактных длинномерных электродов большого диаметра (до 10 мм) и длиной более 100 мм на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C различных составов методом СВС-экструзии, удовлетворяющих различным физико-химическим и механическим требованиям к электродам для электролиза алюминия и для электродуговой наплавки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- методом динамической рентгенографии исследовать закономерности фазообразования материала системы Ti-Al-C в режиме высокотемпературного синтеза в различных средах;
- используя тепловую математическую модель СВС-экструзии материала на основе системы Ti-Al-C, дать рекомендации и прогноз по определению области оптимальных значений технологических параметров, при которых полнота выдавливания изделий максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно;
- исследовать влияние соотношения исходных компонент шихты на характеристики процесса горения (скорость и температура горения) данной системы;
- экспериментально определить закономерности формуемости материала на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. На основе метода свободного СВС-сжатия найти интервалы времени живучести для различных систем с целью оптимизации технологического процесса получения длинномерных изделий большой длины ($l > 100$ мм) и большого диаметра ($d = 8-10$ мм);
- разработать технологическую оснастку, экспериментально определить оптимальные технологические параметры процесса СВС-экструзии получения длинномерных компактных электродов;
- апробировать возможность использования полученных компактных длинномерных изделий в качестве электродов для процесса электролиза алюминия;

- провести материаловедческие исследования экструдированных образцов, полученных при различных технологических режимах и соотношениях исходных компонент;
- провести испытания физико-химических и механических свойств электродов: прочности, жаростойкости, термостойкости при температурах до 950 °С, определить зависимости электросопротивления образцов от температуры;
- апробировать полученные длинномерные изделия в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона, исследовать особенности микроструктуры наплавленного слоя.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– Исследованы закономерности фазообразования системы Ti-Al-C в режиме высокотемпературного синтеза в различных средах. Установлена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения. Показано, что при СВС на воздухе вначале происходит формирование карбидных зерен TiC и интерметаллидных зерен TiAl, фаза Ti₂AlC формируется во время охлаждения образца через 15 секунд после прохождения волны горения. При горении в среде с высокой теплопроводностью, например, в гелии, образование МАХ-фазы происходит без формирования промежуточных фаз.

– Исследованы температурные поля материала Ti-Al-C при его прохождении через формующую матрицу диаметром 8 и 10 мм на основе тепловой математической модели СВС-экструзии образцов большого диаметра. В результате математического моделирования показано, что полнота выдавливания изделий максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно при следующих технологических параметрах: температура подогрева шихтовой заготовки и пресс-оснастки – 300 °С, скорость перемещения плунжера пресса – 60 мм/с, толщина теплоизоляции – 3 мм.

– Определено влияние соотношения исходных компонент шихты на такие термодинамические характеристики процесса СВС, как скорость и температура. Показано и обосновано, что наиболее полное образование МАХ-фазы Ti₂AlC наблюдается для системы 3Ti-1Al-2C, для которой была зарегистрирована наибольшая температура горения, составляющая ~ 2000 °С, и скорость прохождения фронта горения 6,7 мм/сек.

– Экспериментально определены закономерности формуемости материалов на основе МАХ-фазы для стехиометрических соотношений 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-1Al-2C. Показано, что системы 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2,3Al-2C обладают максимальным интервалом времени живучести, что позволяет заявлять об их высокой технологичности.

– Исследованы микро- и макроструктура крупногабаритных экструдированных образцов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. Показано, что, изменяя соотношение исходных компонент смеси и технологические параметры СВС-экструзии, возможно получать как технически чистую МАХ-фазу Ti₂AlC и Ti₃AlC₂, так и материал с карбидными или интерметаллидными включениями; также была получена МАХ-фаза Ti₃AlC с кубической решеткой, которая на данный момент мало изучена.

– Проведены испытания физико-химических и механических свойств электродов составов 3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-1C. Обнаружено, что жаростойкость экструдированных образцов при 900 °С в течение 16 часов оказалась выше, чем у никелевого

жаропрочного сплава ЭП741НП. Измерения высокотемпературной проводимости показали, что электросопротивление образцов системы 3Ti-2,3Al-2C при 900 °С находится на уровне 18-20 мкОм*см, что значительно ниже, чем значения электросопротивления систем 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C при комнатной температуре.

– Проведены испытания полученных образцов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки. Исследованы особенности микроструктуры наплавленного слоя, в частности установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков. Толщина нижнего (диффузионного) слоя, представляющего собой твердый раствор материала подложки с материалом электрода, составляет 150-200 мкм, благодаря чему обеспечивается превосходная адгезия покрытия с обрабатываемой деталью.

– На основе материаловедческих исследований и измеренных физико-механических свойств обоснована перспективность и возможность применения полученных методом СВС-экструзии компактных длинномерных изделий на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в качестве нерасходуемых анодов для электролиза алюминия.

Практическая значимость полученных результатов:

– Разработан лабораторный технологический процесс получения длинномерных стержней из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C диаметром до 10 мм, длиной до 250 мм и пористостью 2–16% методом СВС-экструзии. В частности, разработана технологическая оснастка и технологические подходы, которые позволяют экструдировать готовые изделия в одну технологическую стадию без дефектов и видимых пор.

– Определено оптимальное соотношение исходных компонент, при котором материал обладает максимальной пластичностью при выдавливании и при этом содержит максимальное количество МАХ-фазы в конечном продукте.

– Проведены всесторонние (физико-химические, механические) испытания готовых изделий, которые показали перспективность их использования с точки зрения потенциально предъявляемых требований по таким параметрам, как микротвердость, жаростойкость, термостойкость, электросопротивление и другие.

– Методом СВС-экструзии получены опытные образцы электродов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C для апробации на предприятии ООО «Русал ИТЦ».

– Экспериментальным путем показана перспективность использования полученных компактных длинномерных изделий в качестве электродов для электродуговой наплавки с целью нанесения защитных покрытий на детали машин.

Реализация результатов:

Методом СВС-экструзии получены опытные образцы электродов для использования в электрохимическом производстве. Образцы прошли предварительные испытания на предприятии ООО «Русал ИТЦ», что подтверждает перспективность их дальнейшего применения в производстве.

На защиту выносятся следующие основные положения:

– закономерности фазообразования образцов и зависимости содержания фаз в конечном продукте при синтезе в различных средах, на воздухе и в гелии, по результатам проведенной

времяразрешающей дифрактометрии, а также зависимости содержания конечных фаз в продукте от начального соотношения исходных компонент;

– результаты математического моделирования процесса экструзии длинномерных образцов, их оценка и сопоставление с экспериментальными данными;

– характеристики формуемости синтезированных материалов в зависимости от времени задержки и состава, определенные методом свободного СВС-сжатия, измеренные термометрическим методом температуры и скорости горения систем Ti-Al-C для различных стехиометрических соотношений;

– технологические принципы СВС-экструзии бездефектных образцов электродов большого диаметра (8 и 10 мм) различных составов (3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-1Al-2C) с длиной более 100 мм и с содержанием МАХ-фазы до 90 масс. %;

– зависимости соотношения МАХ-фазы, карбидных и интерметаллидных фаз в готовых изделиях от исходного состава заготовок и технологических параметров высокотемпературного пластического деформирования;

– результаты испытаний физико-химических и механических свойств электродов по таким параметрам, как удельное электросопротивление, жаростойкость, термостойкость, остаточная прочность, а также сопоставление с существующими аналогами;

– результаты апробации электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона, влияние энергетических параметров наплавки на качество и строение легированного слоя, результаты анализа микроструктуры и фазового состава наплавленного слоя методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Апробация работы:

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 30 октября - 1 ноября 2013г; X всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, 2013; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 24-28 июня 2014г; Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 29-31 октября 2014г; XII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, 26-28 ноября 2014г; IX International conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2015», 7-10 of April 2015, Saint Petersburg; XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 20 сентября-1 октября 2015г; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, ИМЕТ, 13-16 октября 2015 г; VII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 28-30 октября 2015 г; XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черногловка, 25-27 ноября 2015г; VIII

Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 27-28 октября 2016 г; XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черноголовка, 23-25 ноября 2016 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, 12 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ, подана 1 заявка на патент РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и аналитическая обработка полученных результатов. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей.

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена наличием значительного количества экспериментальных данных, использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и свойств полученных материалов и готовых изделий на их основе, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в России и за рубежом.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, общие выводы, список литературы. Общий объем работы составляет 155 страниц, включая 81 рисунок, 26 таблиц, 1 приложение и библиографию из 144 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность, научная новизна и практическая ценность работы. Сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту, дана краткая аннотация содержанию работы.

В первой главе анализируется современное состояние проблемы получения и эксплуатации расходуемых электродов при процессах электролиза алюминия. Приводится сопоставительный анализ расходуемых и не расходуемых анодов, их потенциал и возможности. Дана характеристика материалов на основе МАХ-фаз, показаны их особенности, преимущества и недостатки в сравнении с ныне используемыми материалами. Дано общее описание кристаллического строения, механических свойств и механизмов деформации материалов на основе МАХ-фаз. Освещены основные методы получения данных соединений, показана перспективность их получения методами, сочетающими процессы горения и высокотемпературного деформирования. Представлены основные принципы и закономерности получения МАХ-фаз методом СВС-экструзии.

На основании проведенного обзора сформулированы цели, основные направления и задачи исследований данной работы.

Во второй главе описывается использованное оборудование, объекты исследований, методы и методики, по которым проводились эксперименты.

Объектами исследований в данной работе являлись спрессованные в таблетки шихтовые заготовки системы Ti-Al-C. Для приготовления шихтовых заготовок использовалась смесь порошков титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и технический углерод (П803). Исходная шихта смешивалась в различных стехиометрических соотношениях компонент: 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C. Плотность таблеток составляла 60%, диаметр таблеток 30 мм, высота 45 мм, масса 70 г.

Из приведенных выше смесей методом СВС-экструзии были получены длинномерные компактные изделия. Далее, эти изделия были использованы в качестве объектов исследований для проведения микроструктурного анализа, фазового анализа, физико-механических испытаний с целью апробации их в качестве анодов при процессах электролиза алюминия. Изучение микроструктуры, фазового состава, а также физико-механических и эксплуатационных свойств полученных компактных изделий проводилось при помощи стандартных взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик: растровая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ, установки для измерения микротвердости, жаростойкости, термостойкости, удельного электросопротивления и другие.

Третья глава посвящена изучению процессов структуро- и фазообразования системы Ti-Al-C при горении в режиме СВС методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction). Изучение проводилось для ряда составов: 2Ti-1,5Al-C, 3Ti-2Al-C. Из предыдущих работ известно, что при синтезе порошков методом СВС в составе конечного продукта практически всегда присутствуют карбидные (TiC_x) и интерметаллидные фазы (Ti_xAl_y). Наличие карбидной фазы в материале может оказывать положительное влияние на механические свойства готового изделия, т.к. зерна карбида титана повышают микротвердость и прочность материала. Однако, при использовании таких изделий при электрохимических процессах наличие карбидной фазы может негативно сказаться на его долговечности, поэтому критически важно знать количество такой фазы в готовом продукте, а также методы ее устранения.

В результате исследований методом динамической рентгенографии были получены дифракционные картины горения для смесей 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C, как на воздухе, так и в среде гелия. Установлено, что фазообразование при СВС системы Ti-Al-C на воздухе является многостадийным. Первоначально, при инициации горения, происходит смещение линий исходных Ti и Al в сторону меньших углов из-за теплового расширения решетки. При прохождении фронта горения через зону регистрации (5 секунда съемки) на термограмме фиксируется скачок температуры, и уже на 6 секунде съемки линии Ti и Al исчезают с дифракционного поля, что свидетельствует о плавлении исходных компонент и начале реакционного взаимодействия, что видно по началу формирования линий TiC. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено взаимодействием титана и углерода. На рисунке 1 показан пример рентгенограммы горения смеси 3Ti-2Al-1C на воздухе.

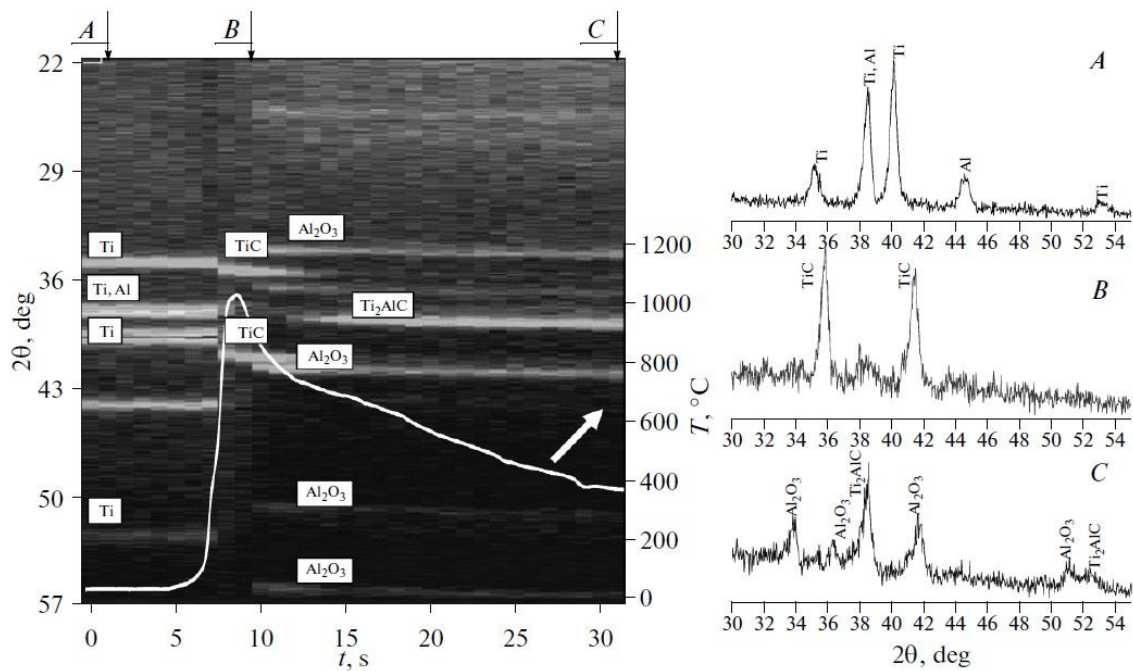


Рисунок 1 – Динамическая дифракционная картина и термограмма горения образца 3Ti-2Al-1C, синтезируемого на воздухе

Через 1-2 секунды после прохождения фронта горения на дифракционном поле появляются линии Al_2O_3 , что связано проведением синтеза на воздухе. В момент появления фазы Al_2O_3 на термограмме наблюдается излом, подтверждающий прохождение экзотермической реакции окисления алюминия. В период с 6 по 15 секунду съемки на дифракционном поле наблюдаются только линии фаз TiC и Al_2O_3 , находящихся в кристаллическом состоянии, с постепенным уменьшением интенсивности линий карбида титана. Наконец, на 16 секунде возникают линии, соответствующие углу МАХ-фазы Ti_2AlC . На термограмме наблюдается температурная полка, связанная с кристаллизацией из расплава фазы Ti_2AlC . Принимая во внимание уменьшение интенсивности линий TiC после прохождения фронта горения, можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti-Al, который насыщается углеродом и затем, при остывании, происходит выделение тройной фазы Ti_2AlC .

Рентгенофазовый анализ синтезированного материала после охлаждения показал, что материал является преимущественно двухфазным: Ti_2AlC (~80-85% масс.) и TiAl (~15-20% масс.), а содержание TiC составило менее 2 масс.%. Фаза Al_2O_3 обнаружена только на поверхности образца в виде пленки.

При СВС этих же смесей в среде гелия эволюция фазообразования существенно отличается от горения на воздухе. После скачка температуры и падения интенсивностей линий Ti и Al до уровня фона наблюдается резкое возникновение линий фазы Ti_2AlC , без образования промежуточных фаз TiC и TiAl, рисунок 2.

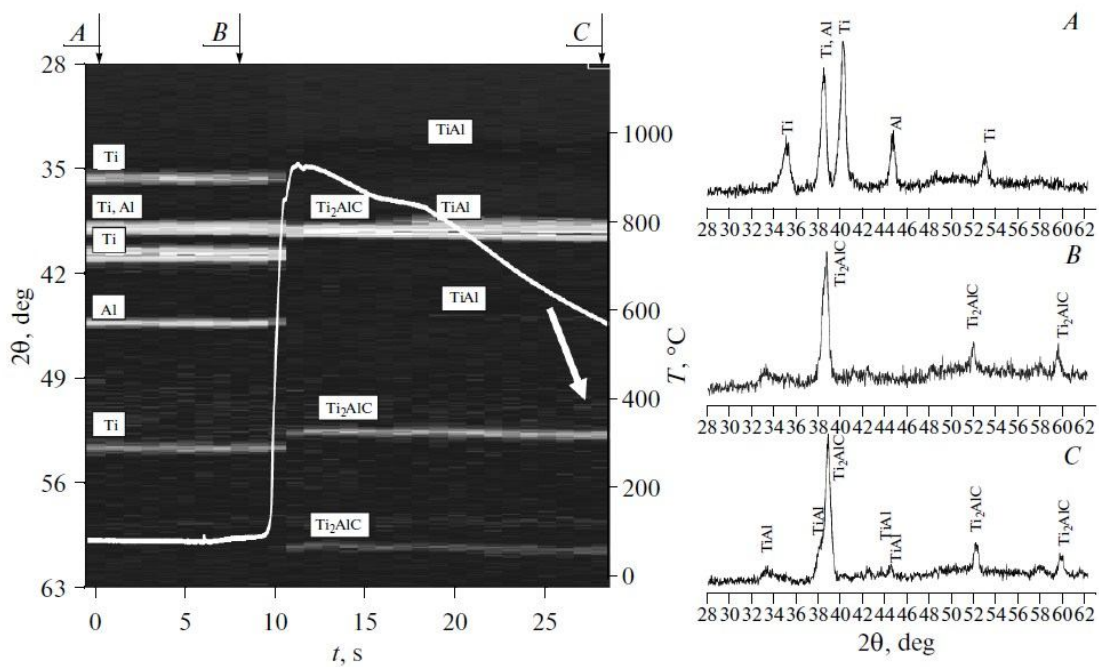


Рисунок 2 – Динамическая дифракционная картина и термограмма горения образца 3Ti-2Al-1C, синтезируемого в гелии

Рентгенофазовый анализ охлажденного продукта синтеза подтвердил: содержание Ti_2AlC составляет ~80-85 масс.%, $TiAl$ ~15-20 масс.%, без заметного содержания карбидной фазы TiC . Оксидных фаз на поверхности образца не обнаружено, рисунок 3.

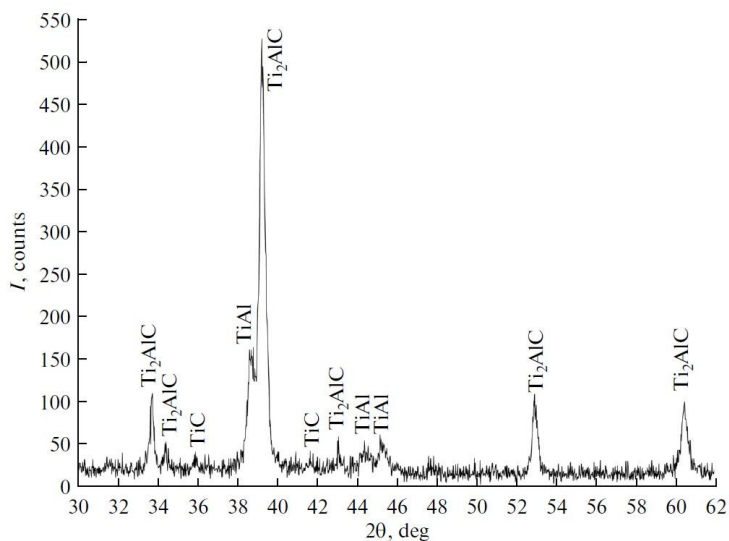


Рисунок 3 – Дифракционная картина охлажденного продукта 3Ti-2Al-1C, синтезированного в гелии

Результаты SEM показали, что независимо от среды синтеза и состава исходных смесей, материал преимущественно является двухфазным. В структуре присутствуют зерна характерной вытянутой формы, типичной для МАХ-фаз, окружённые матрицей, как показано на рисунке 4.

Энергодисперсионный анализ подтвердил, что по своему составу они соответствуют фазе Ti_2AlC , а состав матрицы близок к составу интерметаллида $TiAl$. Карбид титана присутствует в виде округлых зерен, однако его содержание незначительно. В микроструктуре материала при

синтезе на воздухе по всему объему наблюдается оксид алюминия в виде округлых включений, которых практически нет при синтезе в гелии. Микротвердость синтезированных материалов составила 4 - 4.5 ГПа, что соответствует литературным значениям. Однако, следует отметить различие в дисперсности дендритных зерен Ti_2AlC , связанное с условиями теплоотвода. Из-за того, что среда гелия обладает в 6 раз большей теплопроводностью чем воздух, зерна МАХ-фазы не успевают вырастать более чем 8 мкм в длину и 1 мкм в ширину (рисунок 4 а), в то время как максимальные размеры зерен, сформированных на воздухе, составляют соответственно 15 мкм и 5 мкм (рисунок 4 б), т.е. в среднем становятся больше в 2,5 раза.

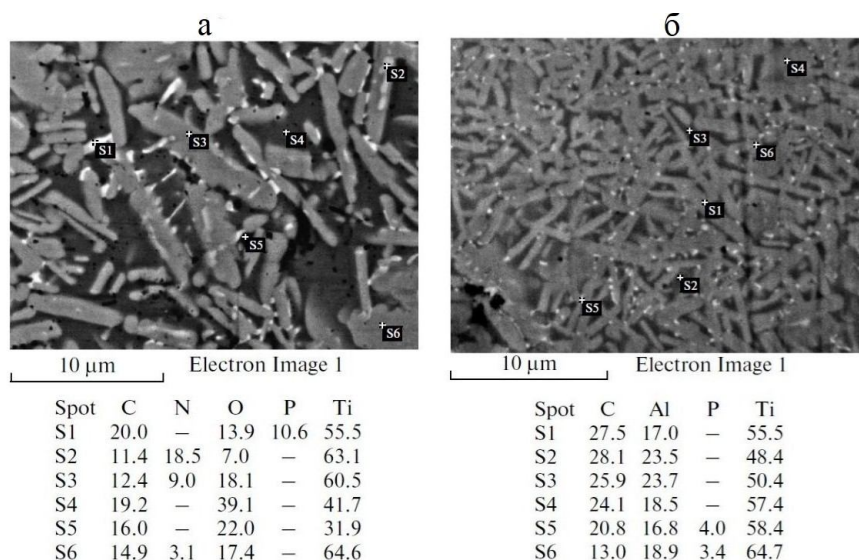


Рисунок 4 – Микроструктура материала, синтезированного из смеси 3Ti-2Al-C:

а - на воздухе, б - в гелии

Четвертая глава посвящена различным фундаментальным аспектам разработки процесса получения компактных длинномерных образцов системы Ti-Al-C с диаметром 8 и 10 мм на основе МАХ-фазы, а именно: использованию математического моделирования СВС-экструзии для рекомендаций и прогнозов по получению крупногабаритных длинномерных изделий; исследованию формуемости материалов на основе МАХ-фазы различных составов; измерению скорости и температуры горения систем.

Математическое моделирование СВС-экструзии

Для прогнозирования влияния технологических и тепловых параметров на длину экструдированных стержней и их качество было проведено математическое моделирование процесса СВС-экструзии системы Ti-Al-C. На рисунке 5 показано распределение температур в образце на стадии выдавливания в камере и экструдированном стержне. По разработанным математическим моделям тепловых режимов СВС-процессов были исследованы температурные поля в материале образца, находящегося в цилиндрической пресс-форме, в теплоизоляторе, а также в экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры горения, времени задержки, скорости перемещения плунжера пресса, температуры подогрева различных зон оборудования и других).

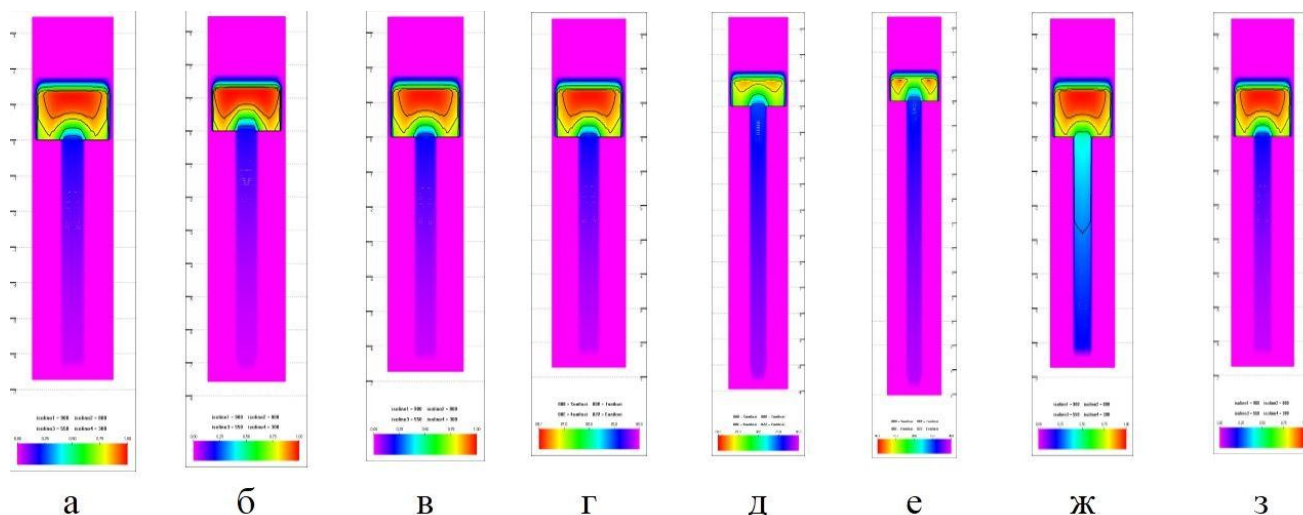


Рисунок 5 – Распределение полей температур в образце при процессах СВС-экструзии в зависимости от технологических и тепловых режимов

При подогреве образца и оборудования до 300 °С длина экструдированного стержня (L) увеличивается от 49 мм (рисунок 5, а) до 86 мм (рисунок 5, б). Если же при этом увеличить еще и скорость плунжера пресса от 20 мм/с до 60 мм/с, длина возрастает до 98 мм (рисунок 5, в). Толщина теплоизоляции (асбеста) образца и отверстия матрицы (δ) составляла 1,5 мм. При увеличении толщины асбеста от 1.5 мм (рисунок 5, г) до 3 мм (рисунок 5, д) при благоприятных условиях подогрева оборудования длина увеличивается до 141 мм, если увеличить и скорость плунжера, то длина возрастет до 159 мм. При этом образец получается с более однородным распределением плотности по длине и радиусу стержня. При увеличении толщины теплоизоляции образца с 1.5 мм (рисунок 5, а), до 3 мм (рисунок 5, ж) длина стержня увеличивается от 49 мм до 86 мм, подогрев оборудования и образца до 300 градусов тоже позволяет получать образец длиной 86 мм (рис. 5, з), однако распределение температур по образцу в случае с подогревом более равномерное (рисунок 5, ж, з).

Скорость и температура горения систем Ti-Al-C

Были измерены температуры и скорости горения систем Ti-Al-C для определения экзотермичности реакций, оценки оптимальной скорости перемещения плунжера пресса, а также для расчета времени задержки перед началом экструзии. Для этого была использована модельная установка ТЕСТ, имитирующая камеру СВС-экструзии, в которую загружались исходные заготовки и к которым присоединялись термопары ВР 5/20. Согласно зарегистрированным значениям максимальных температур в волне фронта горения, наибольшей экзотермичностью обладает система 3Ti-1Al-2C, с последующим ее понижением по мере уменьшения доли титана. Это говорит о преобладающей роли реакции взаимодействия титана и углерода, которые вносят наибольший вклад в теплоту реакции при СВС. На рисунке 6 представлены полученные термограммы измеренных температур, на основе которых в дальнейшем были определены значения скоростей горения систем.

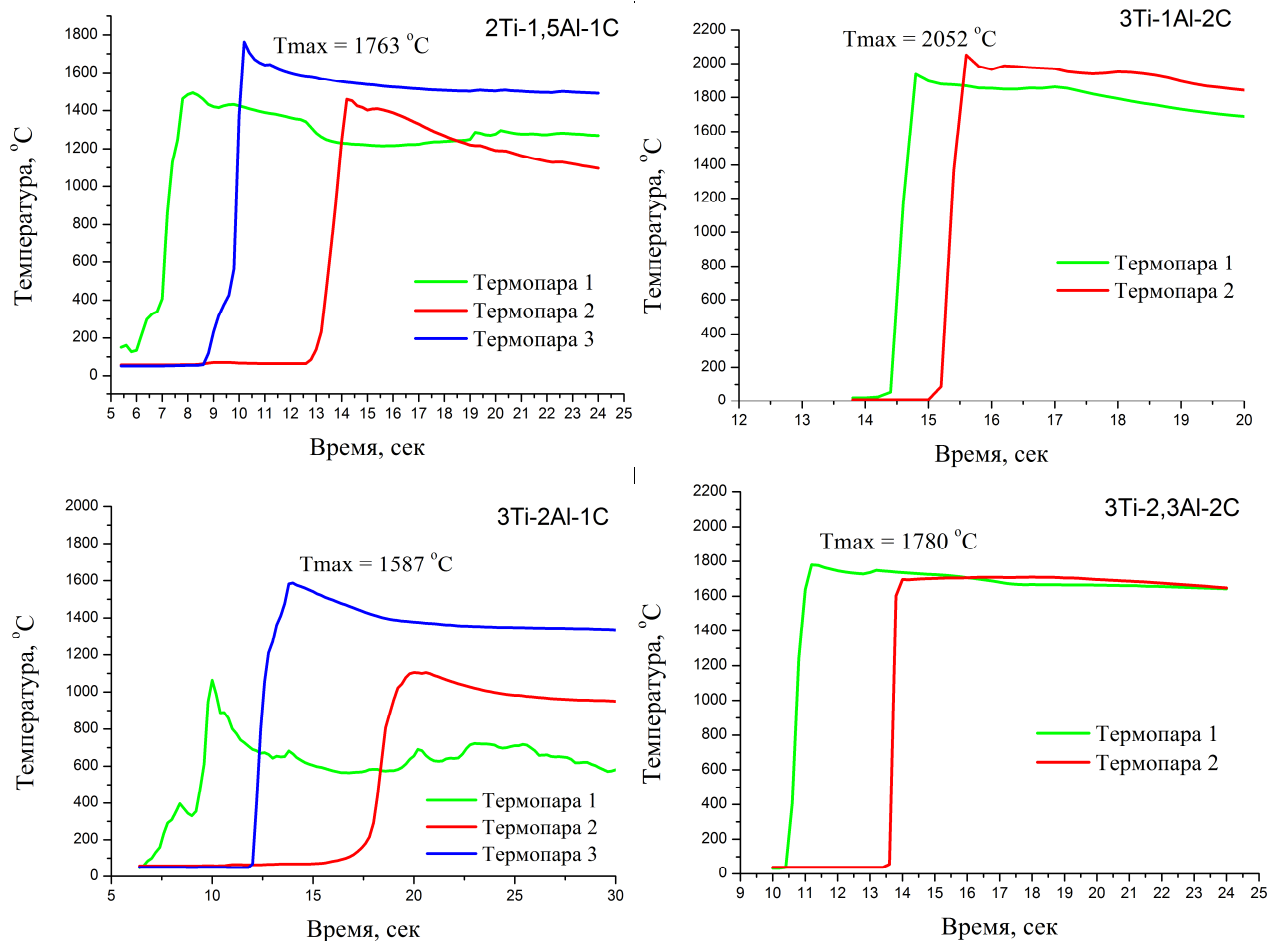


Рисунок 6 – Термограммы СВС-процессов для системы Ti-Al-C различных составов

В таблице 1 представлены максимальные температуры в волне фронта горения при СВС, полученные на модельной установке термопарным измерением.

Таблица 1 – Максимальные зарегистрированные температуры и скорости горения систем Ti-Al-C

Ti-Al-C	$T_{гор}, ^\circ C$	$V_{гор}, мм/сек$
3-2-1	1587	4,1
3-2,3-2	1735	4,8
2-1,5-1	1763	6,3
3-1-2	1994	6,7

Также, в таблице 1 приведены рассчитанные скорости горения систем, приведенные как средние значения при прохождении фронта горения через весь объем шихтовой заготовки. Как видно из таблицы 1, скорости горения систем пропорциональны зарегистрированным максимальным температурам их горения, что означает возможность управления кинетическими параметрами горения, и, следовательно, конечной структурой образцов через стехиометрические соотношения исходных смесей.

Формуемость порошковых материалов на основе МАХ-фазы

Для успешного проведения экспериментов по СВС-экструзии длинномерных образцов необходимо провести оценки формуемости и времени живучести синтезированных образцов представленных выше систем на основе метода свободного СВС-сжатия. Данный подход позволяет предварительно определить оптимальные интервалы времен задержки для каждой из систем, оптимальные давления прессования, а также оценить ширину интервалов времен живучести с целью успешного попадания в них при проведении технологически более сложного процесса СВС-экструзии. Основным критерием, по которому определяется формуемость материала, является степень деформации, которая рассчитывается по формуле:

$$\psi = (S_k - S_n) / S_k$$

- где S_k – площадь горизонтального сечения, деформированного СВС-материала,
- S_n – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки.

На рисунке 7 представлены диаграммы формуемости систем Ti-Al-C, полученные на основе метода свободного СВС-сжатия. Видно, что формуемость, т.е. мера формоизменения синтезированного материала, в зависимости от времени задержки носит экстремальный характер, что напрямую связано с макропластическим течением синтезированного СВС-методом материала. Наибольшая эффективная пластичность достигается через несколько секунд после прохождения волны горения. Например, для системы 3Ti-2,3Al-2C это время составляет 2,5 секунды, после которых еще 2,5 секунды живучесть материала выходит на плато максимальной пластичности. В течение последующих 6 секунд происходит резкое остывание материала из-за теплоотвода, уменьшение макропластичности и, как следствие, резкое снижение формуемости синтезированного образца.

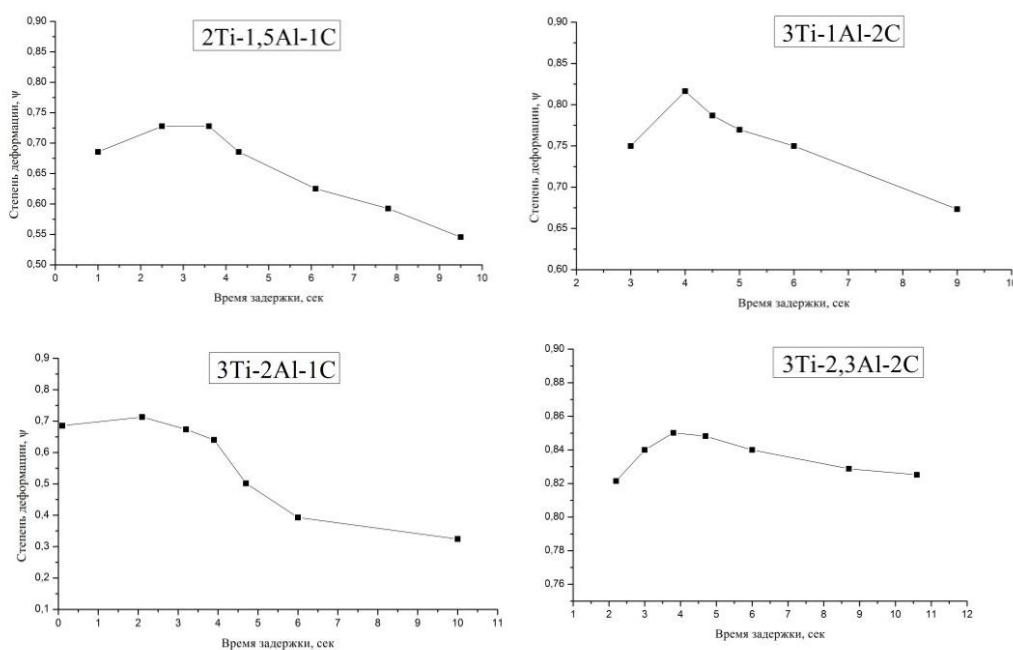


Рисунок 7 – Степень деформации синтезированного материала в зависимости от времени задержки при свободном СВС-сжатии

Пятая глава посвящена разработке технологического процесса СВС-экструзии объемных длинномерных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C для различных стехиометрических составов, а также проведению физико-механических испытаний полученных образцов. На модельном составе 2Ti-1,5Al-1C показано и обосновано влияние технологических параметров на качество и длину экструдированных стержней.

На основе проведенных экспериментов установлены оптимальные параметры СВС-экструзии: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, угол конусной части матрицы, длина формирующего пояса матрицы для следующих составов: 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C. Эти параметры не приведены в силу их конфиденциальности (согласно Договору № 9110R233 от 29 апреля 2014 г с ООО «Русал ИТЦ»).

Представленные экспериментальные результаты показывают возможность получения качественных изделий из материалов на основе МАХ-фазы длиной более 100 мм и диаметром до 10 мм без дефектной поверхности и видимых пор. На рисунке 8 представлены экструдированные образцы модельного состава 3Ti-2,3Al-2C.



Рисунок 8 – Общий вид экструдированных СВС-электродов состава 3Ti-2,3Al-2C

Для всех составов проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, определена доля МАХ-фазы в готовом продукте, исследована микроструктура на сканирующем электронном микроскопе, установлены значения гидростатической и теоретической плотностей, закрытой пористости и микротвердости.

Установлено, что условия теплообмена при СВС-экструзии стержней влияют на фазовый состав полученных СВС-электродов, рисунок 9. Из рисунка можно увидеть сопоставления данных РФА для образцов различных диаметров одного состава. При больших габаритах экструдированных стержней теплоотвод менее выражен, чем для стержней меньшего диаметра, что способствует образованию в более полной степени МАХ-фазы.

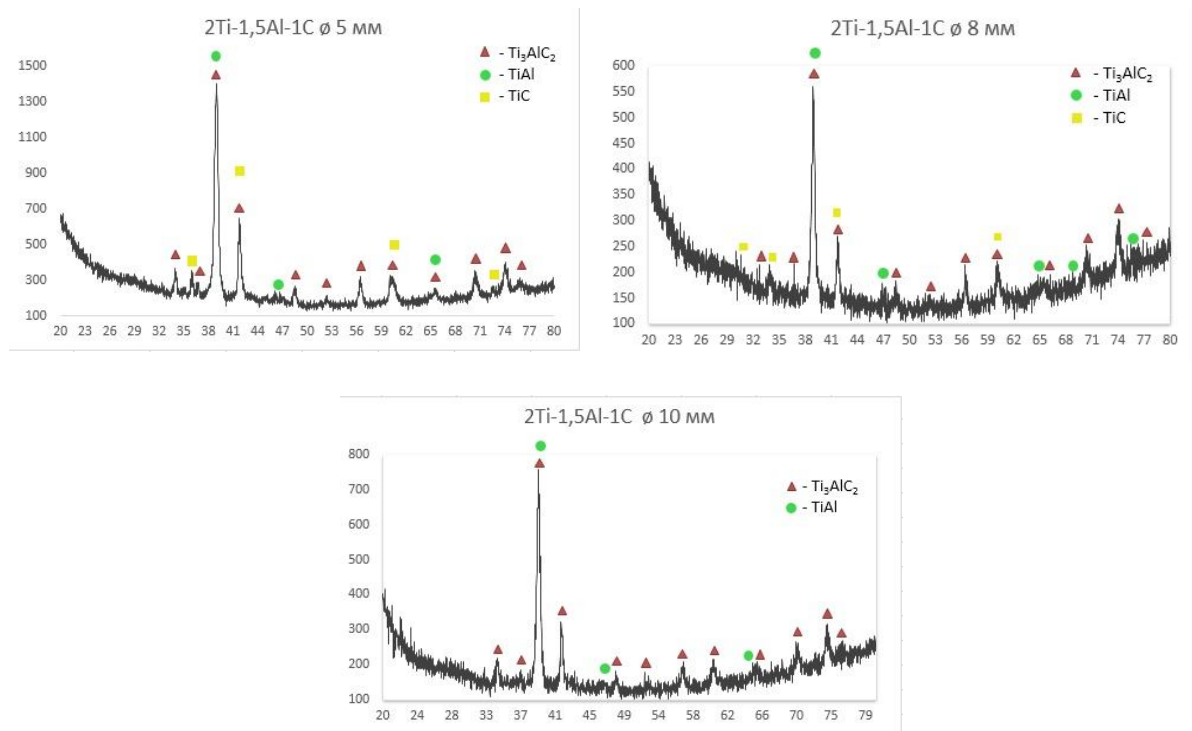


Рисунок 9 – Рентгенофазовый анализ экструдированных электродов состава 2Ti-1,5Al-1C диаметром 5, 8 и 10 мм

Как видно из таблицы 2, увеличивая габариты экструдированных стержней возможно уменьшать количество карбидных включений, характерных для данного класса соединений.

Таблица 2 – Содержание структурных составляющих в зависимости от диаметра изделия для системы 2Ti-1,5Al-1C.

d, мм	масс. %		
	Ti ₃ AlC ₂ /Ti ₂ AlC	TiC	TiAl ₃
5	83/-	8	9
8	69/7	6	18
10	89/1	-	10

Результаты исследований СЭМ центральной и периферийной частей образца для каждой из систем показывают равномерное распределение структурных составляющих по сечению образца, что наблюдалось для всех серий экспериментов. Пример микроструктуры сечения образца состава 2Ti-1,5Al-1C с диаметром 10 мм приведен на рисунке 10. На полученном СЭМ изображении виден низкий контраст между структурными составляющими исследуемого образца: МАХ-фазой и интерметаллидной матрицей TiAl. Таким образом установлена макро- и микрооднородность полученных стержней.

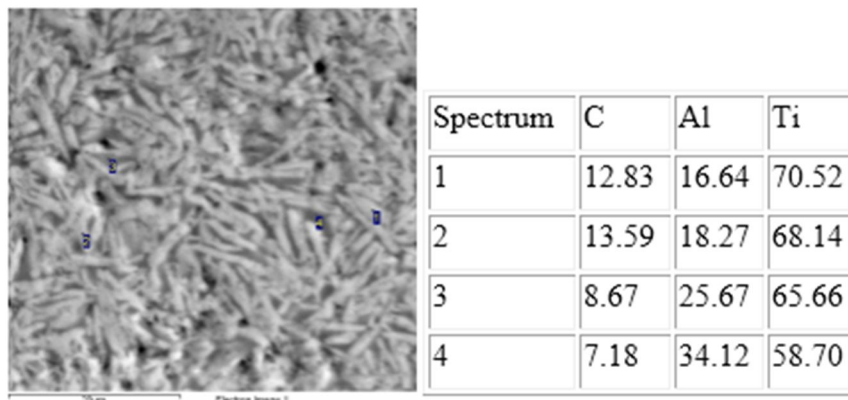


Рисунок 10 – СЭМ изображение образца 2Ti-1,5Al-1C и рентгеноспектральный анализ, d=10 мм

На основе проведенного РФА установлено, что с уменьшением доли алюминия в исходной шихте количество МАХ-фазы Ti_2AlC падает, при этом за счет увеличения титана и сажи увеличивается доля МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Для случаев 3Ti-1,8Al-1C и 3Ti-1,6Al-1C карбидные зерна не встречаются даже на уровне фона. Доля интерметаллида снижается, однако при этом появляется интерметаллид со стехиометрией Ti_3Al_2 . Важно отметить, что для состава 3Ti-1,6Al-1C в синтезированном материале образовалась МАХ-фаза Ti_3AlC с кубической решеткой, которая на данный момент практически не изучена. Ранее такая фаза в экструдированных стержнях не была обнаружена. Также для данного состава обнаружен непрореагировавший титан.

В таблице 3 представлены доли фаз в конечном продукте для некоторых систем Ti-Al-C. Все данные приведены в процентах.

Таблица 3 – Результаты РФА для некоторых систем Ti-Al-C

Состав	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	Ti_3AlC	TiAl	Ti_3Al_2	Ti	TiC
3Ti-2Al-1C	82	-	-	16	-	-	2
3Ti-1,8Al-1C	74	10	-	16	-	-	-
3Ti-1,6Al-1C	65	9	9	4	7	6	-

Испытания полученных изделий на стойкость к окислению при 900 °C в течение 16 часов продемонстрировали жаростойкость выше, чем у никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП, что говорит о схожем характере окисления с жаропрочными сплавами. Испытания при 950°C в течение 10 часов показали, что стойкость к окислению образцов на основе МАХ-фазы находится на уровне нержавеющей стали. Испытания на трехкратное термоциклирование (с выдержкой образца при 950 °C в течение 30 мин и последующим охлаждением до 25 °C) показали отсутствие трещин, макропор, каверн, расслоений и других дефектов после завершения эксперимента.

Были проведены измерения зависимости электросопротивления образцов 3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C от температуры нагрева. Образцы помещались в печь, которую нагревали до 900 °C с шагом 15 град/мин. Результаты измерения сопротивления образцов при нагреве представлены на рисунке 11.

Как видно из экспериментальных графиков, удельное электросопротивление образцов 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C при комнатной температуре не превышает 40 мкОм*см, а для образца на

основе системы 3Ti-2,3Al-2C составляет 5-6 мкОм*см. С увеличением температуры до 900 °С электросопротивление образцов увеличивается до 18-20 мкОм*см для системы 3Ti-2,3Al-2C и до 130-155 мкОм*см для систем 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C, что может быть связано с низким содержанием зерен TiC в последних двух образцах.

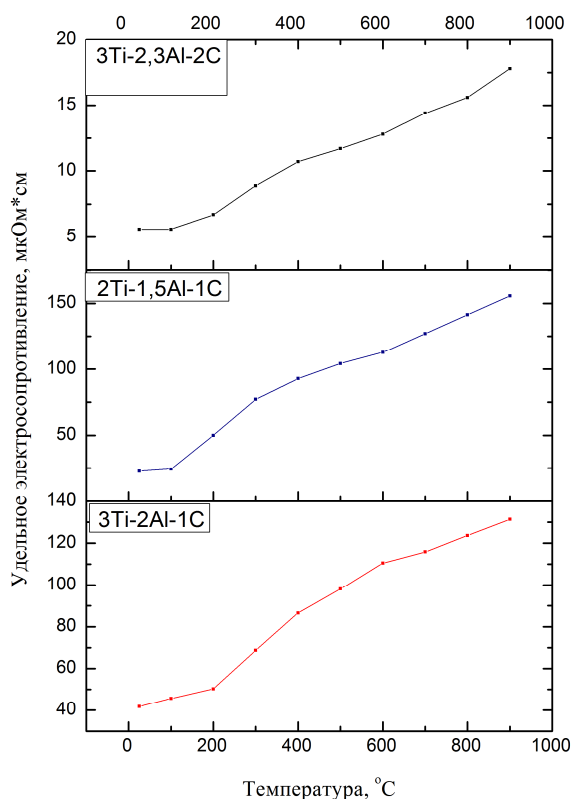


Рисунок 11 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры образцов системы Ti-Al-C

Шестая глава посвящена исследованию возможности и перспективам использования полученных длинномерных стержней из материалов МАХ-фазы на основе Ti-Al-C. Проведены предварительные испытания экструдированных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы, в результате которых была обоснована перспективность их использования в качестве нерасходуемых анодов для работы в электролизной ванне экстрагирования алюминия.

Полученные длинномерные образцы также были апробированы в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона. Изучено влияние энергетических параметров наплавки на качество и строение легированного слоя. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа исследована микроструктура и фазовый состав наплавленного слоя.

Установлено, что при токах наплавки 40-80 А происходит распад МАХ-фазы Ti_2AlC , и далее, при кристаллизации в сварной зоне, образуется карбид титана, твердый расплав титана в железе ($Fe_{0,64}Ti_{0,36}$) и алюминид титана. Высота наплавленного слоя при 40 А составляет 2,8 мм, увеличиваясь до 4 мм при 80 А. Ширина наплавленного слоя увеличивается с 7 до 8,5 мм соответственно.

Установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков. В верхней части покрытия карбидные зерна при кристаллизации становятся столбчатыми дендритными,

ориентированными по направлению отвода теплоты, с максимальными размерами до 100 мкм, рисунок 12. Центральная часть состоит из округлых карбидных зерен размерами менее 20 мкм, расположенных в матрице железо-титан. Размеры и морфология карбидных зерен в этой части наплавки и в исходном электроде подобны. В процессе нанесения покрытия происходит оплавление материала подложки и перемешивание его с электродным материалом, размер диффузионной зоны составляет 150-200 мкм.

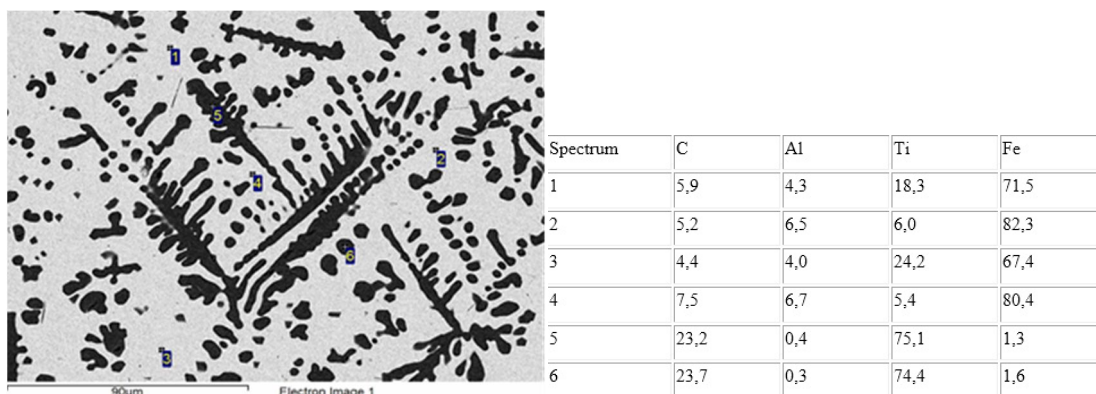


Рисунок 12 – Общий вид дендритных зерен TiC в верхней части наплавленного слоя

Характерной особенностью использования электродов из МАХ-фазы на основе Ti-Al-C является образование при наплавке в верхней части покрытия матрицы из твердого раствора алюминиды железа, которая представляет собой пластинчатую структуру. На основе проведенных исследований наплавленного слоя можно сделать вывод о перспективности использования таких электродов для нанесения защитных покрытий электродуговой наплавкой.

Выводы по работе:

1. Установлены закономерности и эволюция фазообразования материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в различных средах в режиме реального времени. Экспериментальным путем определено, при каких условиях образование МАХ-фаз проходит по традиционному механизму с образованием промежуточных соединений, а при каких в конечном продукте присутствует лишь тройное соединение. Полученные результаты показали, как управлять фазовым составом конечного продукта при постоянном составе исходной шихты и каким образом возможно получение продукта, содержащего чистую МАХ-фазу.

2. Исследованы фундаментальные аспекты процесса получения компактных длинномерных цилиндрических образцов большой длины (более 100 мм) и большого диаметра (8 и 10 мм). Используя тепловые математические модели процесса СВС-экструзии, были даны рекомендации по оптимальным технологическим режимам и подходам, при которых выход продукта максимален, а внешняя и внутренняя дефектность изделий отсутствует. Методом свободного СВС-сжатия определены характеристики формуемости синтезированных материалов в зависимости от времени задержки и состава. Измерены скорость и температура горения систем Ti-Al-C для различных стехиометрических соотношений.

3. Определены оптимальные технологические параметры получения длинномерных изделий большого диаметра методом СВС-экструзии: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, температура предварительного нагрева, время выдержки под

давлением. Изучено влияние состава исходной смеси на качество получаемых образцов. Экспериментально показано, что методом СВС-экструзии возможно получить компактные длинномерные изделия на основе МАХ-фазы систем 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C без дефектной поверхности.

4. Методами рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей микроскопией, энергодисперсионного анализа установлено, что условия теплообмена при СВС-экструзии цилиндрических стержней через матрицу критическим образом влияют на фазовый состав получаемых СВС-электродов. Изменяя габариты шихтовых заготовок и, как следствие, экструдированных электродов, возможно уменьшать или увеличивать количество карбидных включений, тем самым управляя количеством содержания МАХ-фазы в готовом продукте. Показана возможность образования редкой МАХ-фазы Ti_3AlC с кубической решеткой. Установлено равномерное распределение структурных составляющих по сечению образцов, что говорит о макро- и микрооднородности получаемых стержней.

5. Проведены лабораторные испытания образцов СВС-электродов на жаростойкость при 900 °С в течение 16 ч, которые продемонстрировали жаростойкость выше, чем у никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП. Испытания при 950°С в течение 10 часов показали, что стойкость к окислению образцов на основе МАХ-фазы находится на уровне нержавеющей стали. Испытания на термоудар показали отсутствие трещин, макропор, каверн, расслоений и других дефектов. Измерение удельного электросопротивления показало, что для образцов различных составов его значение при комнатной температуре составляет от 5 до 40 мкОм*см, а с увеличением температуры до 900 °С и с течением времени возрастает до 18 - 155 мкОм*см соответственно.

6. Полученные длинномерные изделия большого диаметра были апробированы в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона. Установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков, которые на границе с подложкой заканчиваются диффузионной зоной, имеющей прекрасную адгезию с защищаемой поверхностью. На основе проведенных исследований наплавленного слоя можно сделать вывод о перспективности использования крупногабаритных электродов на основе МАХ-фазы, полученных методом СВС-экструзии, для нанесения защитных покрытий электродуговой наплавкой.

7. Проведенные предварительные испытания экструдированных компактных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы позволяют говорить о перспективности их использования в качестве анодов при процессах электролиза алюминия, обладающих нулевой эмиссией вредных веществ в атмосферу.

Основные результаты диссертационного исследования представлены в следующих публикациях:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Столин А.М., Бажин П.М., Михеев М.В., Аверичев О.А., Сагидоллаев А.С., Кылышбаев К.Т. Нанесение защитных покрытий электродуговой наплавкой СВС-электродами // Сварочное Производство. – 2014. – № 8. – С.52-56. [Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheev M.V., Averichev O.A.,

Saguidollayev A.S., Kylyshbaev K.T. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / *Welding international*. Vol.29. No.8. pp. 657-660].

2. P.M. Bazhin, D.Yu. Kovalev, M.A. Luginina, and O.A. Averichev Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study // *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25. No. 1. – pp. 30–34.

3. П.А. Бажин, А.М. Столин, П.А. Столин, О.А. Аверичев Особенности микроструктуры наплавленного слоя, полученного СВС-электродами на основе Ti-Al-C // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2016. – № 1. – С. 20-24.

4. Столин А.М., Бажин П.М., Аверичев О.А., Алымов М.И., Гусев А.О., Симаков Д.А. Электродные материалы на основе МАХ-фазы Ti-Al-C // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т.52. №10. – С. 1069-1072.

Патенты:

5. Пат. 2623942 Рос. Федерация, МПК⁸ В 22 F 3/23, В 22 F 3/20, С 22 С 29/00, В 23 К 35/22 29.06.2016. Способ изготовления дисперсно-упрочненного композиционного электродного материала для электроискрового легирования и электродуговой наплавки / Бажин П.М., Столин А.М., Аверичев О.А., Савельев А.С.; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «СВС-инструмент». – № 2016121832; заявл. 02.06.16; опубл. 29.06.2017, Бюл. № 19.

6. Подана заявка на патент РФ (№ 2017132927 от 20.09.2017), Столин А.М., Алымов М.И., Бажин П.М., Аверичев О.А., Симаков Д.А., Гусев А.О. // Способ получения длинномерных цилиндрических стержней из материалов на основе Ti-Al-C.

Материалы научных конференций:

6. Влияние технологических параметров СВС-экструзии на длину и однородность длинномерных изделий на основе Ti-Al-C / О.А. Аверичев, П.А. Бажин, А.М. Столин // Тез. докл. XI Всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногоровка, 2013 – С.121.

7. Получение длинномерных изделий на основе Ti-Al-C методом СВС-экструзии / О.А. Аверичев, П.М. Бажин, А.М. Столин // Тез. докл. Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2013 – С.138-139.

8. Получение наноструктурных композиционных керамических материалов методом СВС-экструзии и их практическое применение / О.А. Аверичев, П.М. Бажин, А.М. Столин, М.И. Алымов // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 2014 – С.11.

9. Влияние стехиометрического состава шихты и технологических параметров СВС-экструзии на длину и однородность электродов на основе Ti-Al-C / О.А. Аверичев, П.М. Бажин, А.М. Столин // Тез. докл. Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2014г – С.74-75.

10. Получение длинномерных изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C методом СВС-экструзии / О.А. Аверичев, П.М. Бажин, А.М.Столин // Тез. докл. XII Всероссийской с

международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка 2014 – С.94-95.

11. Production of long-sized items based on Ti – Al – C / O.A. Averichev, P.M. Bazhin, A.M. Stolin // IX international conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2015», Saint Petersburg 2015 – P.7.

12. Получение длинномерных изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C методом СВС-экструзии / Аверичев О.А., Бажин П.М., Столин А.М. // Тез. докл. XXVII Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе, 2015г. – С.49.

13. Получение длинномерных изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C методом СВС-экструзии / О.А. Аверичев // Тез. докл. XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 2015 – С.266.

14. Фазообразование материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в защитной среде / Аверичев О.А, Бажин П.М., Столин А.М. // Тез. докл. VII Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» Тамбов, 2015 – С.129.

15. Электродные материалы на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, полученные методом СВС-экструзии / Аверичев О.А., Бажин П.М., Столин А.М. // Тез. докл. XIII Всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черноголовка 2015 – С.93-94.

16. Физико-механические свойства длинномерных материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, полученных методом СВС-экструзии / Тез. Докл. VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2016 – С.79.