



УДК 546.271
DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-149-164



ДИБОРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. Часть 1. ДИБОРИДЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Н. Ю. Черкасова¹, Т. С. Гудыма¹,
О. В. Нецкина^{2,3}, Т. М. Крутская⁴

¹ Новосибирский государственный технический университет (Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5)

³ Новосибирский государственный университет (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

⁴ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ) (Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения диборидов титана и ванадия. Эти дибориды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Вследствие этого они характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности. Твердость их сравнительно велика. Дибориды титана и ванадия проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам эти дибориды нашли применение в современной технике. Так они используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий на стальные изделия. Также возможно использование диборида ванадия в качестве катализатора в органическом синтезе и анода в возобновляемых электрохимических источниках тока. Перспективной является керамика B_4C-TiB_2 и B_4C-VB_2 , позволяющая получать изделия на основе карбида бора с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности с повышенной трещиностойкостью. Такую композитную керамику получают способами горячего прессования, электроискрового плазменного спекания и безнапорного спекания. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности. Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов. Основными методами их получения являются: синтез из простых веществ (металлы и бор); боротермическое восстановление оксидов; карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металлов и бора углеродом; металлотермическое восстановление смесей оксидов металлов и бора; карбидоборное восстановление. Также для получения нанопорошков диборидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из парогазовой фазы). Дана характеристика каждому из этих методов.

Ключевые слова: диборид титана, диборид ванадия, тугоплавкие бескислородные соединения, керамика, свойства, области применения, методы получения

Финансирование. Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нецкина О.В., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 149–164. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164>

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 1. TITANIUM AND VANADIUM DIBORIDES

Yu. L. Krutskii¹, N. Yu. Cherkasova¹, T. S. Gudyma¹,
O. V. Netskina^{2,3}, T. M. Krutskaya⁴

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marks ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (5 Lavrent'eva ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

³ Novosibirsk State University (2 Pirogova str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

⁴ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113 Leningradskaya str., Novosibirsk 630008, Russian Federation)

Abstract. The properties, applications and methods for producing titanium and vanadium diborides are considered. These diborides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively

high. Titanium and vanadium diborides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. For these reasons, they have found application in modern technics. So, they are used as surfacing materials when applying wear-resistant coatings on steel products. It is also possible to use vanadium diboride as a catalyst in organic synthesis and the anode in renewable electrochemical current sources. Perspective are ceramics B_4C-TiB_2 and B_4C-VB_2 , which make it possible to obtain products based on boron carbide with high-quality performance characteristics, in particular, with increased crack resistance. Such composite ceramics are obtained by means of hot pressing, spark plasma sintering and pressureless sintering. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion. Therefore, to solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the method of their preparation correctly, to determine the admissible content of impurities in the starting components. This leads to the presence of different methods for the synthesis of borides. The main methods for their preparation are: synthesis from simple substances (metals and boron); borothermal reduction of oxides; carbothermal reduction (reduction of mixtures of metal oxides and boron with carbon); metallothermal reduction of mixtures of metal oxides and boron; carbide-boron reduction. Plasma-chemical synthesis (deposition from the vapor-gas phase) is also used to obtain diboride nanopowders. Each of these methods is characterized in the article.

Keywords: titanium diboride, vanadium diboride, refractory oxygen-free compounds, ceramics, properties, applications, production methods

Acknowledgments. The work was performed in accordance with the state task of the Ministry of Education and Science (code FSUN-2020-0008).

For citation: Krutskii Yu.L., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Netskina O.V., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium diborides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 149–164. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения ряда переходных металлов (титана и ванадия) с бором – их дибориды – обладают рядом уникальных свойств. Эти дибориды отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине эти дибориды находят все более широкое использование в промышленности и технике.

Значительная твердость диборида титана позволяет применять его в качестве абразива, обеспечивающего при обработке пластичных металлов и сплавов высокую чистоту поверхности. Широко известны огнеупорные свойства диборида титана и керметов на его основе, которые отличаются высокой стойкостью против действия многих расплавленных металлов и сплавов. Это позволяет использовать их для изготовления лодочек для вакуумного испарения металлов. Важную роль играет диборид ванадия при создании износостойких покрытий на стальных изделиях и в совершенно новой области – при создании высокостойких электрохимических источников тока. Возможно использование этого соединения в качестве катализатора в органическом синтезе.

Цель настоящей работы – проанализировать сведения о свойствах, областях применения и методах получения диборидов титана и ванадия.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Диаграммы состояния систем $Ti-B$ и $V-B$ [1, 2] приведены на рисунке. В системе $Ti-B$ установлено наличие следующих боридов: TiB , Ti_3B_4 и TiB_2 . Диборид титана имеет узкую область гомогенности (65,6 – 67,9 % В (ат.) при 1730 °С). При избытке бора образуется смесь фаз ($TiB_2 + B$) с эвтектической температурой плавления приблизительно 2080 °С, а при избытке титана – две боридные фазы ($Ti_3B_4 + TiB_2$) с перитектической температурой плавления прибли-

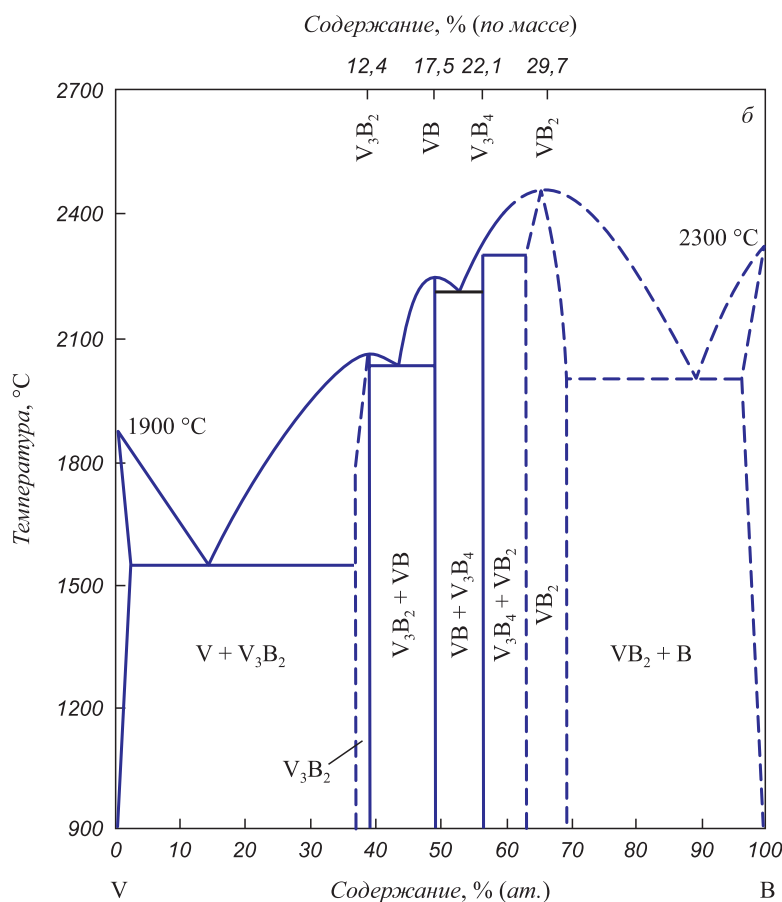
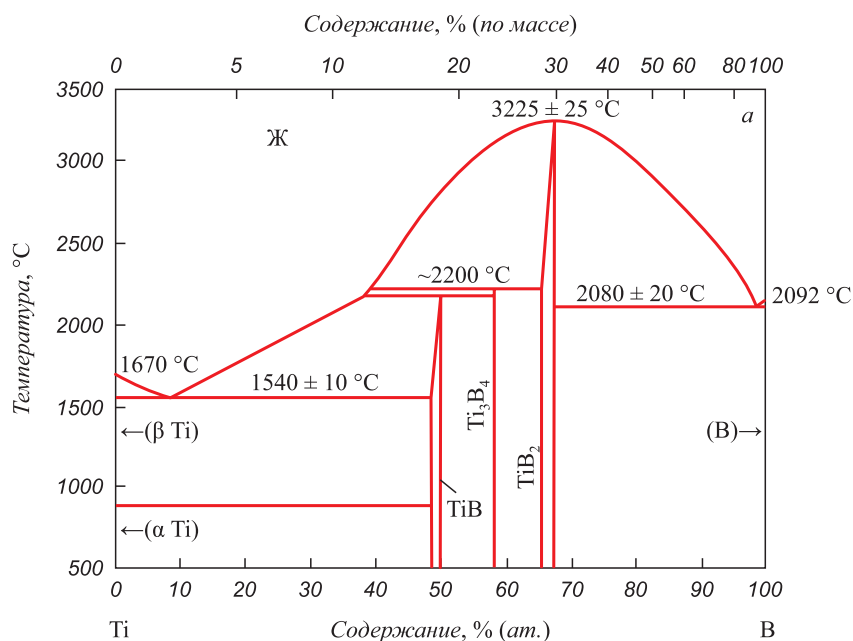
тельно 2200 °С. В системе $V-B$ присутствуют следующие соединения: V_3B_2 , VB , V_3B_4 и VB_2 . Диборид ванадия имеет узкую область гомогенности (ориентировочно 66 – 68 % В (ат.)). При избытке бора образуется смесь фаз ($VB_2 + B$) с эвтектической температурой плавления приблизительно 2000 °С, а при избытке ванадия – две боридные фазы ($V_3B_4 + VB_2$) с температурой плавления приблизительно 2300 °С. При увеличении содержания ванадия (примерно до 43 % (ат.) и выше) фаза VB_2 в системе $V-B$ отсутствует.

Дибориды титана и ванадия характеризуются высокими температурами плавления и узкими областями гомогенности. Поэтому при синтезе наиболее вероятно образование их в порошкообразном состоянии. Для получения однофазных продуктов (диборидов TiB_2 , VB_2) необходим точный расчет шихт. Сведения о некоторых свойствах этих соединений, заимствованные из работ [2, 3], приведены в таблице. Дибориды титана и ванадия в термодинамическом отношении являются весьма стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из элементов и изобарно-изотермических потенциалов. Величина коэффициентов теплопроводности этих диборидов сравнительно большая; удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что дибориды титана и ванадия относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [2]. Микротвердость этих диборидов довольно высока. Стойкость этих соединений к высокотемпературному окислению сравнительно велика, что связано с защитным действием образующейся на поверхности их частиц жидкой пленки из оксида B_2O_3 (температура плавления приблизительно 450 °С [4]).

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Применение диборида титана

Диборид титана перспективен для изготовления износостойких, коррозионно-стойких и жаропрочных из-



Диаграммы состояния систем Ti – B (a) и V – B (б)

State diagrams of the systems Ti – B (a) and V – B (б)

делий [5]. Композит $\text{TiB}_2\text{--SiC}$ со спекающей добавкой из 5 % никеля (по массе), полученный при сравнительно невысоких параметрах процесса горячего прессования (температура 1700 °C, давление 32 МПа), имел качественные характеристики (предел прочности при изгибе

858 ± 87 МПа, трещиностойкость $8,6 \pm 0,5$ МПа·м^{1/2}, твердость $20,2 \pm 0,9$ ГПа). Такие высокие механические свойства объясняются тонкой гомогенной структурой керамики и упрочняющим эффектом спекающей добавки. Никель также предотвращает рост

Основные термодинамические, физические и механические свойства диборидов титана и ванадия

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of titanium and vanadium diborides

Параметр	Значение	
	TiB ₂	VB ₂
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	–323,63	–203,60
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	–319,50	–212,58
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	4380	5060
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	66,4	42,2
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,09	0,23
Микротвердость, ГПа, при 293 К	33,1 – 34,3	27,9 – 28,1
Коэффициент линейного теплового расширения, К ^{–1} ·10 ^{–6} (300 – 1300 К)	4,6	7,6

размеров частиц TiB₂ [6]. Диборид титана используется при изготовлении легковесной керамической брони, износостойких изделий и режущего инструмента. Это соединение имеет высокую стойкость к действию расплавленных металлов, поэтому применяется при изготовлении тиглей и лодочек для вакуумного испарения алюминия, а также катодов алюминиевых электролизеров, поскольку имеет высокую электропроводность [7]. Микropорошки диборида титана могут использоваться для полировально-доводочных работ [2]. Наплавочные композиции на основе боридов тугоплавких металлов (и диборида титана в том числе) обеспечивают высокие эксплуатационные свойства наплавов [8]. Перспективным материалом для использования является композит В₄С–TiB₂. Установлено, что система В₄С–TiB₂ является квазибинарной и описывается эвтектической диаграммой состояния. Состав эвтектики соответствует сплаву состава примерно 75 % В₄С и примерно 25 % TiB₂ (мол.); температура эвтектического превращения 2200 ± 40 °С [9]. Имеются сведения о получении керамики состава В₄С–TiB₂ тремя методами: 1 – электроискровым плазменным спеканием [10 – 16]; 2 – горячим прессованием [17 – 19]; 3 – спеканием без приложения давления или безнапорным спеканием [20 – 22]. Исходными материалами служили В₄С + TiB₂ [16, 22], В + С + Ti [11 – 15], В₄С + TiO₂ + С [17 – 21]. При электроискровом плазменном спекании температура процесса составляла 1700 – 2000 °С, давление 60 – 100 МПа. Полученная керамика имела твердость 22 – 34 ГПа и трещиностойкость 2,5 – 5,0 МПа·м^{1/2}. При горячем прессовании температура процесса была выше (2050 – 2200 °С), давление 30 – 37 МПа. Полученная керамика обладала твердостью 24,5 – 29,5 ГПа и трещиностойкостью 3,9 – 4,8 МПа·м^{1/2}. При безнапорном спекании предварительное прессование осуществлялось при высоком (примерно 200 МПа) давлении. Спекание осуществлялось при температурах 2100 – 2150 °С. Относительная плотность полученных образцов была сравнительно невысокой (90 – 96 %). Невысокими были также значения твердости (17 – 23 ГПа) и трещиностойкости (не более

4,6 МПа·м^{1/2}). Следует отметить, что в аппаратном оформлении метод электроискрового плазменного спекания сложнее метода горячего прессования. Кроме того, на примере получения керамики диборида титана методом электроискрового плазменного спекания установлено [23], что этот процесс приводит к нестабильности фазового состава (образуется вторая фаза – TiB), а у полученных образцов существенно ниже значения твердости (примерно на 30 %) и модуля упругости (примерно на 20 %) по сравнению с образцами, полученными горячим прессованием. Метод безнапорного спекания требует значительного давления предварительного прессования. Авторы работы [10] считают, что наличие бориды титана TiB₂ предотвращает рост зерен карбида бора В₄С, снижает температуру спекания, улучшает механические свойства образующегося композита.

Применение диборида ванадия

Диборид ванадия перспективен для изготовления защитных покрытий на стальных изделиях [24]. Введение диборида ванадия в керамику на основе карбида бора позволяет активировать процесс спекания и получить при горячем прессовании плотную керамику с высокими показателями структурной однородности при пониженных температурах изотермической выдержки. Композиционная керамика в широком интервале концентраций диборида ванадия (от 2,0 до 16,1 % (об.)) обладает более высокими значениями твердости и прочности на изгиб, чем монофазная керамика на основе карбида бора. Полученный композиционный материал В₄С–VB₂ перспективен для изготовления износостойких изделий [25, 26]. В работах [27, 28] показана возможность применения диборида ванадия в качестве катализатора при получении кислородсодержащих органических соединений жидкофазным окислением молекулярным кислородом олефинов (1-октен и циклооктен). Диборид ванадия (как и диборид титана) может использоваться в качестве анода в возобновляемых электрохимических источниках тока. Называется такая новинка “vanadium boride air cell”, что можно перевес-

ти как «воздушно-ванадиево-боридный элемент». По принципу действия и устройству, а также по составу электролита и катода он схож с давно известным воздушно-цинковым элементом, в котором электричество производится при окислении цинка. Однако емкость такого источника значительно выше (3800 (мА·ч)/г, а у традиционного источника $\text{MnO}_2 - \text{Zn}$ 820 (мА·ч)/г) [29].

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

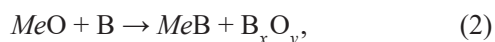
Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Поэтому для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов; классификация методов приведена в работе [30].

Наиболее распространенные методы синтеза боридов:

– синтез из простых веществ (металлы и бор)



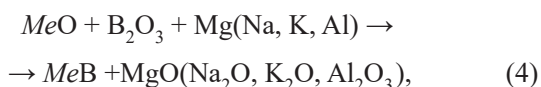
– боротермическое восстановление оксидов



– карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металла и бора углеродом)



– металлотермическое восстановление смесей оксидов металла и бора



– карбидоборное восстановление



Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе боридов) из простых веществ всегда экзотермичны [3]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при инициировании (чаще всего раскаленной спиралью) реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются СВС-процессами (процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Важной характеристикой СВС-процессов является термичность (отношение теплового эффекта реакции к массе шихты). Процесс после инициирования идет самопроизвольно при значении термичности

не менее 2400 кДж/кг шихты. При более низкой термичности требуется подогрев шихты, при значительно более высокой – в шихту вводят инертные добавки. При оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно не более 0,01 – 0,20 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [31]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе боридов продукты реакции необходимо подвергать обработке (как правило, кислотной) для удаления соединений (чаще всего оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. При такой обработке бориды металлов могут частично разлагаться, поскольку они нестойки в кислых растворах [4]. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °С [32]) и значительного тепловыделения при протекании магниотермических процессов возможны выбросы раскаленных шихты и продуктов реакции. Поэтому такие процессы вынужденно проводят только в герметичных ректорах при большом давлении аргона. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [33].

Особенностью боротермического синтеза боридов (которую можно отнести к недостатку процесса) является использование дорогого элементарного бора, причем часто в количествах, превышающих требуемое по стехиометрии. Для удаления оксидов бора продукты реакции обычно обрабатываются горячей водой.

При карботермическом синтезе боридов переходных металлов одним из реагентов является оксид бора B_2O_3 , заметное испарение которого начинается уже при температуре 1200 °С [34]. Поскольку температуры синтеза боридов этим методом существенно выше [2], происходят потери этого соединения, что приводит к необходимости тщательной корректировки состава шихты. Карботермический синтез боридов возможен способом золь-гель. Характерной особенностью процессов золь-гель является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [3]. Получаемые продукты находятся в нанодисперсном состоянии. Недостатками способа золь-гель являются применение во многих процессах синтеза токсичных реагентов, сложность (длительность и многостадийность) процесса приготовления шихты и в ряде случаев – неполное прохождение реакции.

Считается [2, 35], что карбидоборный синтез боридов наиболее перспективен для крупномасштабного производства этих соединений. При карбидоборном синтезе боридов очень важным требованием к одному из реагентов (карбиду бора) являются его высокие чистота и дисперсность. В промышленных микропорошках

этого соединения содержится значительное количество примеси свободного углерода [36], поэтому при расчете шихты необходима корректировка ее состава с учетом содержания свободного углерода в карбиде бора.

Метод синтеза тугоплавких боридов осаждением из парогазовой фазы не получил широкого распространения.

Получение диборида титана

Синтез из титана и бора

Теплота образования диборида титана из простых веществ даже при температуре 3000 К (473,53 кДж/моль) значительно превышает его энтальпию при той же температуре (215,80 кДж/моль) [3]. В связи с этим после инициирования горения стехиометрической смеси порошков титана и бора реакция явно пойдет в режиме самовоспламеняющегося синтеза со значительным тепловыделением. Возможно также получение диборида титана при механоактивации [37]. Роль механической активации твердофазных реакций состоит в запуске экзотермической реакции, которая в дальнейшем протекает за счет выделения тепла. Взрывной механохимический синтез (ВМС) тугоплавких соединений осуществляют в герметичном механореакторе энергонапряженной мельницы. В качестве исходных компонентов можно использовать как порошки, так и любой поддающийся измельчению материал. Инициирование реакции синтеза реализуется путем высокоэнергетической механоактивации исходных компонентов. В отличие от процесса СВС, где реакция «зажигается» от мощного кратковременного (0,05 – 6 с) лучистого источника (раскаленной спирали), в ВМС передача энергии происходит за время до нескольких десятков мин. Тем самым в процессе ВМС осуществляется постепенная «накачка» избыточной энергии реагирующим компонентам. При достижении критических значений этой энергии начинается реакция, протекающая по взрывной кинетике. В работе [38] исследовано взаимодействие титана и бора при реализации СВС-процесса при следующем составе шихты, % (по массе): 95 Ti – 5 B; 90 Ti – 10 B; 85 Ti – 15 B; 82 Ti – 18 B. Расчетное содержание бора в бориде титана TiB 18,6 % (по массе), в дибориде титана TiB₂ 31,4 % (по массе). Продукты реакции, как и следовало ожидать, представляли собой смесь боридных фаз (TiB и TiB₂) в матрице из титана. В ряде публикаций [39 – 44] приведены сведения о синтезе диборида титана в процессе механической активации. Механоактивация выполнялась в среде аргона. Иногда время процесса было очень длительным. Так, в работе [39] реагентами были титан и аморфный бор. Фаза TiB₂ стала появляться после 180 ч механоактивации, а фаза Ti исчезла после 280 ч механообработки. В работе [40] время механоактивации составляло 60 ч. Механоактивация, совмещенная с пропусканием через шихту электрических разрядов, интенсифицировала процесс боридо-

образования (по данным рентгенофазового анализа уже после 10 мин обработки продукты реакции состояли из фаз TiB и TiB₂), однако для реализации процесса явно потребовалось более сложное оборудование [41]. Причиной быстрого завершения процесса авторы считают дополнительный нагрев шихты при пропускании через нее электроискровых разрядов, создающих высокую температуру. Также небольшим (10 мин) было время механоактивации в работе [42]. Вероятной причиной была дополнительная операция – термообработка в вакуумной печи при 1000 °С в течение 1 ч. Полученный продукт по данным рентгенофазового анализа однофазный (TiB₂). Порошки состоят из частиц размером менее 1 мкм, собранных в агрегаты размером от 5 до 20 мкм, что является причиной небольших значений удельной поверхности (2,7 м²/г). Механоактивация сопровождается износом мелющих тел. Например, по этой причине значительным было содержание железа в продуктах реакции (1,55 % (по массе)) [43]. Очень коротким было время механоактивации в работе [44]. Диборид титана был получен через 2 ч при обработке шихты в шаровой планетарной мельнице в среде аргона при отношении массы шаров к массе загрузки 17:1. Размер частиц целевого соединения составлял 1,8 мкм.

Боротермическое восстановление

В работе [45] шихта из оксида титана TiO₂ и аморфного бора предварительно подвергалась механоактивации в течение 25 ч. Процесс выполнялся под вакуумом. Дополнительной стадией являлась термообработка механоактивированного порошка при 1050 °С. Первоначально при взаимодействии оксида TiO₂ и бора образуются борат титана (III) TiBO₃ и один из низших оксидов титана Ti₂O₃. Далее происходит образование целевого продукта – TiB₂ и побочного продукта – низшего оксида бора B₂O₂. Этот оксид удаляли обработкой горячей водой. Размер частиц порошка диборида титана составлял 0,5 – 1,5 мкм; частицы преимущественно агрегированы. В работе [46] приведены сведения о получении диборида титана с использованием экзотермической добавки (смеси натрия и серы для образования сульфида Na₂S). Реагенты брали в мольном отношении TiO₂:B = 1:4. Процесс проводили в автоклаве. Автоклав нагревали до 150 °С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Далее следовала многостадийная процедура обогащения. Продукты реакции обрабатывали последовательно абсолютным этанолом, дистиллированной водой, соляной кислотой, дистиллированной водой, абсолютным этанолом, после чего высушивали в вакуумной печи при 60 °С в течение 8 ч. Авторы обращают внимание на то, что во время кислотной обработки продуктов реакции при разложении сульфида натрия выделяется токсичный сероводород. Обогащенный продукт по данным рентгенофазового анализа был однофазным (TiB₂), средний размер частиц составлял приблизительно 100 нм.

Карботермическое восстановление

Процесс описывается суммарной реакцией



По результатам термодинамических расчетов, выполненных в работе [47], установлено, что в системе $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--C}$ при стехиометрическом составе шихты для осуществления реакции (6) взаимодействие начинается с диссоциации оксида титана TiO_2 с образованием Ti_4O_7 в интервале температур 720–800 К. Карбид титана образуется при реакции оксида Ti_4O_7 и углерода при температурах 830–850 К, а далее он реагирует с оксидом бора B_2O_3 с образованием диборида TiB_2 . Выше температуры 880 К диборид титана является единственной конденсированной фазой. В работе [48] эксперименты проводили в среде аргона при его давлении 0,1 МПа и температурах 940, 1100, 1200, 1400, 1500 и 1600 °С при молярном отношении реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}8$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)). Время выдержки во всех случаях составляло 45 мин. Продукты реакции состояли только из диборида титана при температурах выше 1400 °С. В работе [49] шихту с молярным отношением реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}5,4$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)) предварительно подвергали высокоэнергетическому измельчению в течение 1, 48, 100 и 200 ч. Далее порошковую смесь подвергали термообработке при температурах 600–1400 °С в течение 1 ч в условиях вакуума (1–50 Па). Рентгенофазовым анализом установлено, что процесс боридообразования протекает через образование промежуточных фаз: Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 , TiO и TiBO_3 . При времени высокоэнергетического измельчения 48, 100 и 200 ч продукты, содержащие только фазу TiB_2 , были получены при температурах 1300, 1300 и 1200 °С соответственно. Размер частиц диборида титана находился в пределах 2–5 мкм. Авторы отмечают, что при отсутствии высокоэнергетического измельчения аналогичные результаты были получены при гораздо более высокой (1500 °С) температуре. В работе [50] сообщалось об использовании нового источника бора – частично обезвоженной борной кислоты HBO_2 . Для этого борную кислоту подвергали нагреву при 120 °С в течение 8 ч. Было исследовано влияние на состав и микроструктуру продуктов реакции различных источников бора (H_3BO_3 , HBO_2 и B_2O_3), разных количеств HBO_2 в шихте (42,9–46,7 % (по массе)), температуры термообработки (1400–1800 °С). Лучшие результаты (содержащий только фазу TiB_2 порошок с размером частиц примерно 10 мкм) были достигнуты путем выдержки в аргоне шихты с содержанием HBO_2 46,7 % (по массе) в течение 30 мин при температуре 1700 °С. В работе [51] в качестве источника углерода

использовали смолу (ее характеристики не были приведены). Использовали шихту с молярным отношением реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}5$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)). Компоненты шихты смешивали в планетарной шаровой мельнице в среде ацетона в течение 2 ч. Далее смесь высушивали при 70 °С, затем нагревали в аргоне при 500 °С для разложения смолы. Реакционную смесь подвергали термообработке при 1500 °С в среде аргона в течение 20 мин. После синтеза продукты реакции измельчали в течение 12 ч в метаноле для разрушения агломератов и удаления непрореагировавших оксидов бора. Авторы считают, что при нагреве шихты первоначально образуется карбид титана. Далее он взаимодействует с оксидом бора, образуя диборид титана. Доказательством этого является наличие двух фаз (TiC и TiB_2) в продуктах реакции после термообработки в течение 10 мин. Содержание одной только фазы (TiB_2) зафиксировано рентгенофазовым анализом после термообработки в течение 20 мин. Частицы диборида титана имели размер приблизительно 2 мкм; они агрегированы. После измельчения в планетарной мельнице в течение 12 ч произошло разрушение агрегатов и размер частиц уменьшился примерно до 80 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что в работах [48–51] шихта содержала двукратный избыток оксида бора по сравнению с требуемым по стехиометрии для реакции (6). Наиболее вероятная причина – значительное испарение этого соединения при температурах синтеза [34]. Синтез нанопорошка диборида титана способом золь-гель описан в работе [52]. Реагентами являлись тетрабутил титаната $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3)_4$, борная кислота и сахароза. Первоначально в дистиллированной воде при перемешивании растворяли борную кислоту и сахарозу. Затем раствор медленно перемешивали с прекурсором титана (тетрабутил титанатом) для образования геля. Гель высушивали при 120–140 °С в течение 24 ч до образования сухого остатка. Нагрев образцов осуществляли в течение 2 ч в среде аргона. При температурах 1000, 1100 и 1200 °С продукты реакции содержали две фазы: TiC и TiB_2 . Только один диборид титана получен при 1300 °С. Размер частиц составлял 3–5 мкм, частицы агрегированы. Практически во всех работах, посвященных этому методу [47, 48, 50–52], сообщается, что первоначально происходит образование карбида титана. Далее при повышении температуры он трансформируется в диборид по наиболее вероятной реакции взаимодействия с оксидом бора B_2O_3 . При оптимальных температурах в продуктах реакции по данным рентгенофазового анализа содержится только одна фаза – TiB_2 .

Металлотермическое восстановление

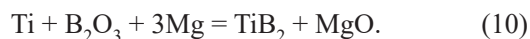
В работе [53] изучено кальциетермическое восстановление смеси TiO_2/B (молярное отношение

$\text{TiO}_2:\text{B} = 1:2$). Реакционная смесь состояла из оксида титана, аморфного бора и кальция. Кальций вводили в шихту с избытком 20 %. Реакцию осуществляли при механоактивации шихты в планетарной шаровой мельнице в среде аргона в течение 1 – 5 ч. По результатам термогравиметрического анализа реакция начиналась при температуре 836 °С. Для удаления побочных продуктов реакции (CaO и CaB_6) полученные порошки обрабатывали раствором уксусной кислоты. Размеры частиц диборида титана находились в пределах 1 – 2 мкм. Процесс магнетермического синтеза описывается суммарной реакцией



При магнетермическом восстановлении источника бора служили его оксид [54 – 58] или борная кислота [59]. Инициирование реакции выполнялось локальным нагревом шихты раскаленной спиралью [54, 59], ее механоактивацией [55], нагревом в печи [56 – 58]. Процесс магнетермического синтеза характеризуется значительным тепловыделением. Расчетное значение термичности для реакции (7) 3848 кДж/кг шихты [54]: для снижения ее целесообразно введение в шихту инертных добавок (хлоридов натрия, калия и кальция) [54, 55, 58, 59]. В работе [54] к реакционной смеси при молярном отношении реагентов $\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Mg} = 1:2:5,5$ (магний вводили в небольшом избытке для компенсации его потерь при испарении) добавляли смесь 50 % KCl , 25 % NaCl , 25 % CaCl_2 (по массе). Предварительно солевую смесь нагревали до 850 °С для полного расплавления и после охлаждения измельчали. Содержание солевой добавки составляло 0 – 60 % (по массе) от массы реакционной шихты. После перемешивания в течение 1 ч шихту и солевую смесь таблетировали и спрессованные образцы нагревали в среде аргона до начала реакции. После окончания процесса образцы промывали дистиллированной водой для удаления солей. Далее следовало измельчение и кислотное обогащение. Поскольку все бориды нестойки к действию кислот [4], обогащение азотной кислотой проводилось ступенчато, небольшими порциями. Рентгенофазовым анализом обнаружено наличие в продуктах реакции следующих соединений: TiB_2 , MgO , Mg_2TiO_4 и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Последние три эффективно удалялись при кислотном обогащении. Добавка солевой смеси в количестве 60 % (по массе) от реакционной шихты вела к снижению температуры начала реакции от 785 до 500 °С и максимальной температуры горения от 1316 до 687 °С. Помимо этого, инертный солевой разбавитель приводил к образованию деагломерированных частиц, что благоприятно сказывалось на эффективности кислотной очистки. В работе [55] было изучено влияние на процесс образования нанопорошков диборида титана параметров механической активации. Результаты показали, что на процесс синтеза существенное влияние оказывают от-

ношение массы шаров к массе загрузки и добавление инертного разбавителя (NaCl). При отношении массы шаров к массе загрузки 10:1, 15:1 и 20:1 время до начала реакции составляло 73, 34 и 40 мин соответственно. При отношении массы шаров к массе загрузки 15:1 добавление к реакционной шихте 5 % (по массе) NaCl увеличивало время до начала реакции до 60 мин. Во всех случаях продуктами реакции были TiB_2 , MgO и Mg_2TiO_4 . В ходе обработки раствором HCl концентрацией 18 % при 60 °С в течение 30 мин нежелательные соединения были полностью удалены. По данным сканирующей электронной микроскопии обогащенный продукт (TiB_2) имел средний размер частиц около 140 нм. В работе [56] на основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных предложен возможный механизм процесса образования диборида титана, заключающийся в последовательном протекании реакций



В работе [57] определяли оптимальные параметры кислотной обработки продуктов реакции. Рентгенофазовым анализом установлено наличие в них соединений TiB_2 , MgO , Mg_2TiO_4 и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Лучшие результаты были достигнуты при обработке соляной кислотой концентрации 9,3М в течение 30 мин при отношении в суспензии Т:Ж = 1:5. Полученный диборид титана представлял собой пористые агломерированные частицы с размером частиц от 1 до 30 мкм и развитой поверхностью (~23 м²/г). В работе [58] синтез осуществляли в жидком эвтектическом расплаве LiCl/KCl при температуре 700 °С. Использование солевого расплава приводило к образованию однородных и ультратонких частиц (размер $8,1 \pm 1,4$ нм) диборида титана. В работе [59] показано, что предварительная механоактивация шихты практически не влияет на размер частиц TiB_2 , а добавление инертного разбавителя (NaCl) уменьшает их средний размер от 31 до 27 нм. В ряде работ [54, 55, 57, 59] отмечается наличие нежелательных (снижающих выход) побочных продуктов реакции ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и Mg_2TiO_4). Однако они легко удаляются в ходе кислотной обработки. Для инициирования реакции возможно осуществление частичного окисления магния при взаимодействии его с водой [60]. Особенностью этого процесса является использование в качестве реагента бора (а не оксида бора). Молярное отношение реагентов следующее: $\text{TiO}_2:\text{B}:\text{Mg}:\text{H}_2\text{O} = 1:3:12:10$. Таким образом, бор брали в полуторакратном избытке. Порошкообразные реагенты перемешивали в автоклаве, после чего к смеси добавляли дистиллированную воду. Автоклав закрывали, нагревали до температуры 150 °С и вы-

держивали в течение 2 ч. Авторы отметили, что вследствие выделения водорода давление в реакторе очень велико (49,15 МПа). Продукты реакции обрабатывали соляной кислотой (0,2М), дистиллированной водой, этанолом и далее высушивали в вакуумной печи при 60 °С в течение 8 ч. Полученный продукт был однофазным (TiB_2) и состоял из сферических частиц размером приблизительно 200 нм. К магнетермическому синтезу можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB_2 [61]. Источником титана служил хлорид TiCl_3 . Реагенты в мольном отношении $\text{TiCl}_3:\text{MgB}_2 = 1:1,5$ (бор брали в полуторахкратном избытке) перемешивали в среде гелия. Затем их подвергали термообработке в вакууме при температуре 850 °С в течение 18 ч. После завершения процесса продукты измельчали и обрабатывали водой или метанолом для удаления хлорида магния. Полученный продукт был однофазным (TiB_2) и состоял из агрегированных частиц нанометровых размеров. Выход находился на уровне 80 %. Сообщается также, что для полезного использования избыточного бора возможно добавление к шихте титана.

При получении диборида титана металлотермическим методом восстановителем может быть алюминий [62]. В исследованном процессе на первой стадии растворяли оксид бора в изопропоксиде титана $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ и изопропиловом спирте $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Полученный раствор перемешивали в течение 2 ч при температуре 90 °С. Образовавшийся осадок высушивали в течение 24 ч. Далее к нему добавляли порошок алюминия. Эту шихту подвергали механоактивации в среде аргона в течение 15 ч. Продукты реакции для удаления оксида алюминия и непрореагировавшего алюминия обрабатывали раствором NaOH (10М). После декантации осадок промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе при 100 °С. По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц полученного диборида титана составлял примерно 30 нм.

В работе [63] изучали взаимодействие хлорида титана TiCl_3 с боргидридом лития LiBH_4 и гидридом лития LiH по реакции



Синтез диборида титана осуществляли путем механоактивации реакционной смеси в среде аргона. Обогащение проводили последовательно обработкой водой, этанолом и ацетоном. Однофазный продукт (TiB_2) имел размер частиц 15 – 60 нм.

Карбидоборное восстановление

Суммарная реакция процесса



Этот метод считается наиболее перспективным для крупномасштабного производства диборида титана [7]. В работе [64] реагентами служили диоксид титана, карбид бора по ГОСТ 5744 – 85 [65] (зернистость не указана) и сажа ПМ-50 ГОСТ 7885 – 86 [66]. Содержание примесей в таком карбиде может быть значительным. Например, для микропорошков карбида бора зернистостей М40, М28, М20 и М14 содержание свободного углерода должно быть не более 10 % (по массе). Автор прямо указывает, что из-за несоответствия состава используемого карбида бора расчетному (то есть B_4C) при составлении рецептуры шихты приходится проводить пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. По результатам экспериментов были найдены оптимальные параметры процесса: выдержка в течение 60 мин при температуре 1900 °С в среде водорода. Сведения о дисперсности не приведены.

Получение легированного диборида титана описано в работе [67]. Оптимальные параметры процесса: выдержка в течение 60 мин при температуре 1800 °С. Средний размер частиц полученного соединения после размолла в течение 5 ч составлял 1,3 мкм. Форма частиц при этом, естественно, становилась осколочной.

В работе [68] в качестве углеродного материала применяли нефтяной кокс со средним размером частиц 18 мкм. Реагенты практически в стехиометрическом соотношении для проведения реакции (12) перемешивали в планетарной мельнице в течение 4 ч. Эксперименты проводили в условиях глубокого вакуума ($4 \cdot 10^{-5}$ мбар $\approx 0,004$ Па). При температуре 1820 °С реакция боридообразования протекала практически полностью, о чем свидетельствовали убыль массы на 44,6 – 44,9 % (по массе) (расчетное значение 44,44 % (по массе)) и присутствие только фазы TiB_2 в продуктах реакции; содержание примесей при этом 0,5 % О; 0,5 % N; 0,6 % С (по массе). После измельчения средний размер частиц диборида титана составлял приблизительно 1 мкм. В качестве прекурсора диоксида титана и углерода в данном методе может быть использован изопропоксид титана [69]. В экспериментах он подвергался гидролизу с образованием сначала гидроксида титана $\text{Ti}(\text{OH})_4$, а затем высокодисперсного оксида титана TiO_2 . Далее к этой суспензии добавляли карбид бора. Суспензии перемешивали в течение 105 мин, после чего высушивали под вакуумом при температуре 140 °С. При термообработке сухого остатка в аргоне в течение 1 ч при температуре 1200 °С получен однофазный продукт – TiB_2 . Размеры частиц диборида титана составили 0,2 – 0,5 мкм.

В работе [70] реагентами служили диоксид титана, карбид бора и сажа. Исследовалось влияние на состав и микроструктуру различных количеств карбида бора (22,0 – 26,8 % (по массе)), температуры (1400 – 1900 °С) и времени термообработки (15 – 90 мин). Процесс выполняли в среде аргона. При температуре 1800 °С, содержании карбида бора в шихте 25,3 % (по массе) и времени выдержки 30 мин был получен диборид

титана со средним размером частиц приблизительно 1 мкм. Следует отметить, что расчетное содержание карбида бора в шихте применительно к проведению реакции (12) составляет 22,2 % (по массе). Следовательно, при оптимальных условиях синтеза содержание его в шихте превышало требуемое по стехиометрии.

В работе [71] диборид титана получен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода, характеризующегося значительной удельной поверхностью (приблизительно 150 м²/г) и невысоким содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [72], также высокодисперсного карбида бора с содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [73]. При температурах термообработки 1600 и 1700 °С независимо от времени эксперимента убыль массы (43,6 – 43,8 % (по массе)) практически совпадала с расчетной (44,0 %), что являлось очевидным доказательством завершенности процесса. Таким образом, оптимальные параметры процесса: температура 1600 °С; время термообработки 20 мин. Содержание примесей не превышает 2,5 % (по массе), средний размер частиц диборида, полученного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом [74], составил 7,4 мкм.

Осаждение из парогазовой фазы

Смесь диборида титана (73,85 – 75,54 % (по массе)) и нитрида титана (10,23 – 11,31 % (по массе)) получили в потоке азотно-водородной плазмы при восстановлении диоксида титана пропан-бутаном в присутствии бора [75]. Средний размер частиц находился на уровне 36 нм. В работе [76] описано получение этого соединения в аргоновой плазме. При молярном отношении В:Ti = 1:2 в исходной смеси в продуктах реакции содержались фазы TiB₂, TiB и Ti. Размер частиц составлял 20 – 30 нм.

Получение диборида ванадия

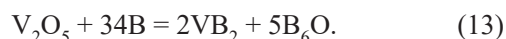
Синтез из ванадия и бора

Получение смеси боридов ванадия (V₃B₂, VB, V₅B₆, V₃B₄, V₂B₃ и VB₂) СВС-процессом изучено в работе [77]. Для получения однородных смесей порошки ванадия и бора в разных молярных соотношениях перемешивали в течение 12 ч. Реактор заполняли аргоном. Для поддержания устойчивого горения смесь с молярным соотношением V:B = 1:2 предварительно нагревали до 300 °С. При таком соотношении реагентов был получен однофазный продукт – диборид VB₂.

В работе [78] сообщалось о получении наноразмерного порошка диборида ванадия из смеси в молярном соотношении V:B = 1:2 (то есть стехиометрического состава). Механоактивацию выполняли в течение 4 ч.

Боротермическое восстановление

В работе [79] процесс осуществляли по суммарной реакции



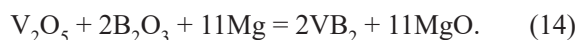
Образование диборида ванадия происходило при температуре приблизительно 1300 °С. Обращает на себя внимание значительный расход бора.

Карботермическое восстановление

В работах [41, 80, 81] описано получение слоев диборида ванадия путем электронно-лучевой обработки шихт с молярным соотношением V:B:C:O = 2:4:3:3 на поверхности образцов из углеродистой стали в глубоком вакууме (10⁻³ – 10⁻² Па).

Металлотермическое восстановление

Суммарная реакция магниетермического процесса при использовании оксидов ванадия и бора



Процесс исследовали в работе [82]. Шихту нагревали при температуре 1150 °С в потоке аргона. Диборид ванадия был получен при двукратном избытке оксида бора и примерно полтора-кратном избытке магния сверх стехиометрии. Содержание примесей в готовом продукте составило 0,6 % (по массе). При магниетермическом синтезе возможно использование других реагентов: хлорида ванадия VCl₄ и боргидрида натрия NaBH₄ [83]. Эти реагенты вместе с магнием загружали в автоклав и выдерживали в нем в течение 8 ч при температуре 650 °С. Вследствие выделения водорода давление в автоклаве во время синтеза может достигать 12,4 МПа. Размер частиц диборида ванадия 50 – 100 нм.

К магниетермическому можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB₂ [61]. Процесс осуществляли в вакууме. Источником ванадия служил хлорид VCl₃. Реагенты в молярном отношении VCl₃:MgB₂ = 1:1,5 (бор брали в полтора-кратном избытке) перемешивали в среде гелия. Затем их подвергали термообработке в вакууме при температуре 850 °С в течение 18 ч. После завершения процесса продукты измельчали и обрабатывали водой или метанолом для удаления хлорида магния. Полученный продукт был однофазным (VB₂) и состоял из агрегированных частиц нанометровых размеров. Выход находился на уровне 80 %. В работе [63] изучали взаимодействие хлорида титана VCl₃ с боргидридом лития LiBH₄ и гидридом лития LiH по реакции



Синтез диборида ванадия осуществляли механоактивацией реакционной смеси в среде аргона. Обогащение проводили последовательной обработкой водой, этанолом и ацетоном. Однофазный продукт (VB₂) имел размер частиц 15 – 60 нм.

Карбидоборное восстановление

В работе [84] упоминалось о возможности получения диборида ванадия этим методом. Сведения о параметрах процесса и характеристиках полученного продукта не были приведены. В работе [85] диборид ванадия получен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода, характеризующегося значительной (примерно $150 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью и невысоким (примерно 1 % (по массе)) содержанием примесей [72], с использованием высокодисперсного карбида бора с содержанием примесей примерно 1 % (по массе) [73]. При температурах термообработки 1600 и 1700 °С и времени термообработки 20 мин экспериментальная убыль массы (37,0 – 38,6 % (по массе)) практически совпадала с расчетной (36,2 % (по массе)), что являлось очевидным доказательством завершения процесса. Таким образом, оптимальные параметры процесса: температура 1600 °С, время 20 мин. Содержание примесей не превышает 2,5 % (по массе), средний размер частиц диборида, полученного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом [74], составил 8,9 мкм.

Осаждение из парогазовой фазы

Диборид ванадия с содержанием основного вещества 90,04 – 92,22 % (по массе) получили в потоке азотородной плазмы при восстановлении оксида V_2O_3

пропан-бутаном в присутствии бора [75]. Средний размер частиц находился на уровне 36 нм.

В большинстве цитируемых работ по синтезу диборидов титана и ванадия [38 – 43, 60 – 62, 69, 70, 77 – 79, 82 – 84] сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: диборидах титана и ванадия. Рассмотрены их свойства и области применения. Дибориды титана и ванадия характеризуются высокими тепло- и электропроводностью, значительной твердостью, химической инертностью. По этим причинам такие соединения нашли применение в целом ряде областей. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. В большинстве работ по синтезу диборидов титана и ванадия рассмотрено их получение из простых веществ карботермическим, металлтермическим и карбидоборным процессами. Сведения о получении этих соединений боротермическим восстановлением оксидов и осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Выявлена интересная особенность: в большинстве цитируемых работ по методам получения сведения о чистоте продуктов реакции не приводятся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. 368 с.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
4. Косолапова Т.Я. Химические свойства тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 34. № 3. С. 244–249.
5. Григорьев О.Н. Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. 2012. № 11/12. С. 100–116.
6. Zhao G., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Wang J. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -SiC ceramic composites by reactive hot pressing // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. Vol. 42. P. 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.007>
7. Mroz C. Annual minerals review. Titanium diboride // American Ceramic Society Bulletin. 1995. Vol. 74. No. 6. P. 159.
8. Артемьев А.А., Соколов Г.Н., Дубцов Ю.Н., Лысак В.И. Формирование композиционной структуры износостойкого наплавленного металла с боридным упрочнением // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 44–48.
9. Орданьян С.С., Степаненко Е.К., Дмитриев А.И., Шемелева М.В. Взаимодействие в системе B_4C - TiB_2 // Сверхтвердые материалы. 1986. № 5. С. 27–29.
10. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical
1. State Diagrams of Binary Metal Systems. Reference book. Vol. 1. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russ.).
2. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. High Temperature Borides. Moscow: Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie, 1991, 368 p. (In Russ.).
3. Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
4. Kosolapova T.Ya. Chemical properties of refractory compounds. Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva. 1979, vol. 34, no. 3, pp. 244–249. (In Russ.).
5. Grigor'ev O.N. Ceramics and cermets based on oxygen-free refractory compounds. Poroshkovaya metallurgiya. 2012, no. 11/12, pp. 100–116. (In Russ.).
6. Zhao G., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Wang J. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -SiC ceramic composites by reactive hot pressing. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014, vol. 42, pp. 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.007>
7. Mroz C. Annual minerals review. Titanium diboride. American Ceramic Society Bulletin. 1995, vol. 74, no. 6, pp. 158–159.
8. Artem'ev A.A., Sokolov G.N., Dubtsov Yu.N., Lysak V.I. Formation of the composite structure of wear-resistant deposited metal with boride hardening. Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2011, no. 2, pp. 44–48. (In Russ.).
9. Ordan'yan S.S., Stepanenko E.K., Dmitriev A.I., Shchemeleva M.V. Interaction in the system B_4C - TiB_2 . Sverkhтвердые materialy. 1986, no. 5, pp. 27–29. (In Russ.).
10. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical

- properties of B_4C - TiB_2 nanocomposites // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 61. P. 224–232. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
11. Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron C.J., Mukherjee A.K. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. P. 3569–3576. <http://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
12. Hulbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 2. P. 367–375. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
13. Nikzad L., Orru R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C - TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. No. 11. P. 3463–3471. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
14. Nikzad L., Licheri R., Ehadzadeh T., Orru R., Cao G. Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B_4C - TiB_2 composites // *Ceramic International*. 2012. Vol. 38. No. 8. P. 6469–6480. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
15. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B_4C - TiB_2 composites // *Advanced Materials and Technologies*. 2016. No. 4. P. 16–21. <http://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>
16. Xu C., Cai Y., Flodstrom K., Li Z., Esmaelizadeh S., Zhang G.-J. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. No. 1. P. 139–144. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
17. Skorokhod V.V., Krstic V.D. High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composite // *Journal of Materials Science Letters*. 2000. Vol. 19. P. 237–239. <http://doi:10.1023/A:1006766910536>
18. Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB_2/B_4C composites // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. No. 2. P. 369–373. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
19. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of B_4C - TiB_2 composite prepared by hot pressure sintering // *Key Engineering Materials*. 2010. Vol. 434. P. 50–53. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
20. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 414–423. <http://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
21. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part II. Fracture and mechanical properties // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 504–513. <http://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
22. Baharvandi H.R., Hadian A.M., Alizadex A. Processing and mechanical properties of boron carbide–titanium diboride ceramic matrix composites // *Applied Composition Materials*. 2006. Vol. 13. P. 191–198. <http://doi.org/10.1007/s10443-006-9012-0>
23. Mukhopadhyay A., Venkateswaran T., Bikramjit B. Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: A case study with TiB_2 // *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 69. No. 2. P. 159–164. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.027>
24. Gidikova N. Vanadium boride coatings on steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 278. No. 1–2. P. 181–186. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00596-1](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00596-1)
25. Григорьев О.Н., Галанов Б.А., Котенко В.А. Стойкость композитов B_4C - VB_2 при абразивном изнашивании и трении в паре со сталью // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. № 10. С. 2–8.
26. Grigor'ev O.N., Koval'chuk V.V., Zaporozhets O.I., Bega N.D., Galanov B.A., Prilutskii E.V., Kotenko V.A., Kutran' T.N., Dordienko N.A. Synthesis and physicomechanical properties of B_4C - VB_2 properties of B_4C - TiB_2 nanocomposites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 61, pp. 224–232. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
11. Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron C.J., Mukherjee A.K. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. *Journal of Materials Science*. 2008, vol. 43, pp. 3569–3576. <http://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
12. Hulbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 2, pp. 367–375. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
13. Nikzad L., Orru R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C - TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, vol. 95, no. 11, pp. 3463–3471. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
14. Nikzad L., Licheri R., Ehadzadeh T., Orru R., Cao G. Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B_4C - TiB_2 composites. *Ceramic International*. 2012, vol. 38, no. 8, pp. 6469–6480. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
15. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B_4C - TiB_2 composites. *Advanced Materials and Technologies*. 2016, no. 4, pp. 16–21. <http://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>
16. Xu C., Cai Y., Flodstrom K., Li Z., Esmaelizadeh S., Zhang G.-J. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 30, no. 1, pp. 139–144. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
17. Skorokhod V.V., Krstic V.D. High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composite. *Journal of Materials Science Letters*. 2000, vol. 19, pp. 237–239. <http://doi:10.1023/A:1006766910536>
18. Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB_2/B_4C composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, vol. 21, no. 2, pp. 369–373. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
19. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of B_4C - TiB_2 composite prepared by hot pressure sintering. *Key Engineering Materials*. 2010, vol. 434, pp. 50–53. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
20. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000, vol. 39, pp. 414–423. <http://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
21. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part II. Fracture and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000, vol. 39, pp. 504–513. <http://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
22. Baharvandi H.R., Hadian A.M., Alizadex A. Processing and mechanical properties of boron carbide–titanium diboride ceramic matrix composites. *Applied Composition Materials*. 2006, vol. 13, pp. 191–198. <http://doi.org/10.1007/s10443-006-9012-0>
23. Mukhopadhyay A., Venkateswaran T., Bikramjit B. Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: A case study with TiB_2 . *Scripta Materialia*. 2013, vol. 69, no. 2, pp. 159–164. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.027>
24. Gidikova N. Vanadium boride coatings on steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, vol. 278, no. 1–2, pp. 181–186. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00596-1](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00596-1)
25. Grigor'ev O.N., Galanov B.A., Kotenko V.A. Resistance of B_4C - VB_2 composites to abrasion and friction when paired with steel. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005, no. 10, pp. 2–8. (In Russ.).
26. Grigor'ev O.N., Koval'chuk V.V., Zaporozhets O.I., Bega N.D., Galanov B.A., Prilutskii E.V., Kotenko V.A., Kutran' T.N., Dordienko N.A. Synthesis and physicomechanical properties of B_4C - VB_2

- composites // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006. Vol. 45. No. 1-2. P. 47–58. <http://doi.org/10.1007/s11106-006-0041-x>
27. Trach Y., Schulze B., Makota O., Bulgakova L. The liquid-phase oxidation of olefins by molecular oxygen in the presence of metal borides and MoO_3 // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 258. No. 1-2. P. 292–294. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.069>
28. Trach Y.B., Bulgakova L.V., Makota O.I., Suprun W.Ya., Schulze B., Stark C.B.W. Vanadium diboride catalyzed oxidation of cyclooctene by molecular oxygen: Kinetic study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 302. No. 1-2. P. 124–128. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.008>
29. Yu X., Light S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 179. No. 1. P. 407–411. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.060>
30. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 212–222.
31. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 223–227.
32. Самсонов Г.В. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
33. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнетермия. М.: Металлургия, 1971. 176 с.
34. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под общ. ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
35. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
36. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. Киев: Наукова Думка, 1988. 216 с.
37. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Беловус О.А. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений (обзор) // Порошковая металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
38. Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 347. No. 1-2. P. 259–265. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00499-1](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00499-1)
39. Hwang J., Lee J.K. Preparation of TiB_2 powders by mechanical alloying // *Materials Letters*. 2002. Vol. 54. No. 1. P. 1–7. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00526-2](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00526-2)
40. Tang W.-M., Zheng Z.-X., Wu Y.-C., Wang J.-M., Lu J., Liu J.-W. Synthesis of TiB_2 nanocrystalline powder by mechanical alloying // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16. No. 3. P. 613–617. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60108-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60108-8)
41. Calka A., Oleszak D. Synthesis of TiB_2 by electric discharge assisted mechanical milling // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 440. No. 1-2. P. 346–348. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.073>
42. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Матсера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В. Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI групп в процессе механохимического синтеза // Порошковая металлургия. 2014. № 9/10. С. 24–32.
43. Peters J.S., Cook B.A., Harringa J.L., Russell A.M. Microstructure and wear resistance of low temperature hot pressed TiB_2 // *Wear*. 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1171–1177. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.027>
44. Tayeh T., Douin J., Jouannigot S., Zakhour M., Nakh M., Silvain J.-F., Bobet J.-L. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB_2 elaborated by mechanosynthesis // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 591. P. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.065>
- composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006, vol. 45, no. 1-2, pp. 47–58. <http://doi.org/10.1007/s11106-006-0041-x>
27. Trach Y., Schulze B., Makota O., Bulgakova L. The liquid-phase oxidation of olefins by molecular oxygen in the presence of metal borides and MoO_3 . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, vol. 258, no. 1-2, pp. 292–294. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.069>
28. Trach Y.B., Bulgakova L.V., Makota O.I., Suprun W.Ya., Schulze B., Stark C.B.W. Vanadium diboride catalyzed oxidation of cyclooctene by molecular oxygen: Kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009, vol. 302, no. 1-2, pp. 124–128. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.008>
29. Yu X., Light S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *Journal of Power Sources*. 2008, vol. 179, no. 1, pp. 407–411. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.060>
30. Gurin V.N. Methods of refractory compounds synthesis and prospects for their application to create new materials. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 212–222. (In Russ.).
31. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 223–227. (In Russ.).
32. Samsonov G.V. *Properties of Elements. Part 1. Physical Properties. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
33. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.).
34. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
35. Kieffer R., Benesovsky F. *Hartmetalle*. Vienna: Springer-Verlag, 1965. (In Germ.) (Russ. ed.: Kieffer R., Benesovsky F. *Tverdye materialy*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 384 p.) <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8127-0>
36. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Boron Carbide*. Kiev: Naukova Dumka, 1988, 216 p. (In Russ.).
37. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belovus O.A. Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
38. Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, vol. 347, no. 1-2, pp. 259–265. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00499-1](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00499-1)
39. Hwang J., Lee J.K. Preparation of TiB_2 powders by mechanical alloying. *Materials Letters*. 2002, vol. 54, no. 1, pp. 1–7. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00526-2](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00526-2)
40. Tang W.-M., Zheng Z.-X., Wu Y.-C., Wang J.-M., Lu J., Liu J.-W. Synthesis of TiB_2 nanocrystalline powder by mechanical alloying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, vol. 16, no. 3, pp. 613–617. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60108-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60108-8)
41. Calka A., Oleszak D. Synthesis of TiB_2 by electric discharge assisted mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, vol. 440, no. 1-2, pp. 346–348. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.073>
42. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Timofeeva I.I., Matsera V.E., Vasil'kovskaya M.A., Uvarova I.V. Formation features of diborides of transition metals of IV–VI groups during mechanochemical synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2014, no. 9/10, pp. 24–32. (In Russ.).
43. Peters J.S., Cook B.A., Harringa J.L., Russell A.M. Microstructure and wear resistance of low temperature hot pressed TiB_2 . *Wear*. 2009, vol. 266, no. 11-12, pp. 1171–1177. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.027>
44. Tayeh T., Douin J., Jouannigot S., Zakhour M., Nakh M., Silvain J.-F., Bobet J.-L. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB_2 elaborated by mechanosynthesis. *Materials Science and Engineering: A*. 2014, vol. 591, pp. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.065>

45. Millet R., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 . Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia // *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31. P. 351–355. <http://doi.org/10.1007/BF01139151>
46. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 194. P. 219–224. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
47. Смирнягина Н.Н., Цыренжапов Б.Б., Милонов А.С. Фазовые равновесия в системах $Me-B-C-O$ ($Me = Ti, Zr, V$) // *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80. № 11. С. 2081–2086.
48. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J. Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 362. No. 1-2. P. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00523-9)
49. Huang B., Chen S., Yao Z., Zhang M., Jing Y., Li B., Xiong W. Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling // *Powder Technology*. 2015. Vol. 275. P. 69–76. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.025>
50. Yu J., Ma L., Zhang Y., Gong H., Zhou L. Synthesis of TiB_2 powders via carbothermal reduction of TiO_2 , HBO_2 and carbon black // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 4. P. 5512–5516. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.108>
51. Kang S.H., Kim D.J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. No. 2-3. P. 715–718. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.053>
52. Zhang H., Li F. Preparation and microstructure evolution of diboride ultrafine powder by sol-gel and microwave thermal reduction method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008. Vol. 45. No. 2. P. 205–211. <http://doi.org/10.1007/s10971-007-1656-1>
53. Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction // *Journal of Materials Science Letters*. 2001. Vol. 20. P. 1619–1622. <http://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
54. Nekahi A., Firoozi S. Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles // *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46. No. 9. P. 1377–1383. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.013>
55. Nasiri-Tabrizi B., Adhami T., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 5. P. 7345–7354. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.078>
56. Zarrinpoor H., Firoozi S., V. Milani V. Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 9. P. 11217–11223. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.032>
57. Ipekçi M., Acar S., Elmadağlı M., Hennicke J., Balci Ö., Somer M. Production of TiB_2 by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 2. P. 2039–2045. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.174>
58. Javadi A., Pan S., Cao C., Yao G., Li X. Facile synthesis of 10 nm surface clean TiB_2 nanoparticles // *Materials Letters*. 2018. Vol. 229. P. 107–110. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.054>
59. Nozari A., Ataie A., Neshmati-Manesh S. Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route // *Materials Characterization*. 2012. Vol. 73. P. 96–103. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.003>
60. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Xu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56. No. 5. P. 2440–2447. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
61. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis // *Journal of Materials Research*. 1995. Vol. 10. No. 2. P. 353–361. <http://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
45. Millet R., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 . Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia. *Journal of Materials Science*. 1996, vol. 31, pp. 351–355. <http://doi.org/10.1007/BF01139151>
46. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, pp. 219–224. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
47. Smirnyagina N.N., Tsyrenzhapov B.B., Milonov A.S. Phase equilibria in the $Me-B-C-O$ ($Me = Ti, Zr, V$) systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 80, no. 11, pp. 1855–1859.
48. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J. Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 . *Materials Science and Engineering: A*. 2003, vol. 362, no. 1-2, pp. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00523-9)
49. Huang B., Chen S., Yao Z., Zhang M., Jing Y., Li B., Xiong W. Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling. *Powder Technology*. 2015, vol. 275, pp. 69–76. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.025>
50. Yu J., Ma L., Zhang Y., Gong H., Zhou L. Synthesis of TiB_2 powders via carbothermal reduction of TiO_2 , HBO_2 and carbon black. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 4, pp. 5512–5516. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.108>
51. Kang S.H., Kim D.J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, vol. 27, no. 2-3, pp. 715–718. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.053>
52. Zhang H., Li F. Preparation and microstructure evolution of diboride ultrafine powder by sol-gel and microwave thermal reduction method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008, vol. 45, no. 2, pp. 205–211. <http://doi.org/10.1007/s10971-007-1656-1>
53. Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction. *Journal of Materials Science Letters*. 2001, vol. 20, pp. 1619–1622. <http://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
54. Nekahi A., Firoozi S. Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2011, vol. 46, no. 9, pp. 1377–1383. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.013>
55. Nasiri-Tabrizi B., Adhami T., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 5, pp. 7345–7354. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.078>
56. Zarrinpoor H., Firoozi S., V. Milani V. Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 9, pp. 11217–11223. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.032>
57. Ipekçi M., Acar S., Elmadağlı M., Hennicke J., Balci Ö., Somer M. Production of TiB_2 by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 2, pp. 2039–2045. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.174>
58. Javadi A., Pan S., Cao C., Yao G., Li X. Facile synthesis of 10 nm surface clean TiB_2 nanoparticles. *Materials Letters*. 2018, vol. 229, pp. 107–110. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.054>
59. Nozari A., Ataie A., Neshmati-Manesh S. Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route. *Materials Characterization*. 2012, vol. 73, pp. 96–103. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.003>
60. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Xu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process. *Inorganic Chemistry*. 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2440–2447. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
61. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis. *Journal of Materials Research*. 1995, vol. 10, no. 2, pp. 353–361. <http://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>

62. Rabiezadeh A., Hadian A.M., Ataie A. Synthesis and sintering of TiB_2 nanoparticles // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 10. Part A. P. 15775–15782. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.102
63. Kim J.W., Shim J.-H., Ahn J.-P., Cho Y.W., Kim J.-H., Oh K.H. Mechanochemical synthesis and characterization of TiB_2 and VB_2 nanopowders // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. No. 16. P. 2461–2464. [http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022)
64. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом // Порошковая металлургия. 1973. № 10. С. 1–5.
65. ГОСТ 5744 – 85. Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1998. 12 с.
66. ГОСТ 7885 – 86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1987. 22 с.
67. Левинский Ю.В., Петров А.П. Получение порошков легированного диборида титана // Порошковая металлургия. 1993. № 6. С. 20–24.
68. Subramanian C., Murthy T.S.R.Ch., Suri A.K. Synthesis and consolidation of titanium diboride // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2007. Vol. 25. No. 4. P. 345–350. [http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003)
69. Fard H.S.P., Baharvandi H. Preparation of titanium diboride powders from titanium alkoxide and boron carbide powder // *Bulletin of Materials Science*. 2011. Vol. 34. Article 883. [http://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y](https://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y)
70. Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H. Carbothermal reduction synthesis of TiB_2 ultrafine powders // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 3. P. 3916–3920. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059)
71. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 3. P. 3212–3217. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146)
72. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. No. 8. P. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
73. Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 719–727. [http://doi.org/10.1134/S0044461819060045](https://doi.org/10.1134/S0044461819060045)
74. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. No. 11. P. 1237–1248. [http://doi.org/10.1002/esp.261](https://doi.org/10.1002/esp.261)
75. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков, Г.В. Галевский, Г.Г. Крушенко, В.Т. Борисов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 384 с.
76. Cheng Y., Shigeta M., Choi S., Watanabe T. Formation mechanism of titanium diboride nanoparticles by RF induction thermal plasma // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 183. P. 483–491. [http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040)
77. Yeh C.L., Wang H.J. Combustion synthesis of vanadium borides // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. No. 7. P. 3257–3261. [http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004)
78. Rhodes C., Stuart J., Lopez R., Li X., Waje M., Mullings M., Lau J., Licht S. Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 293. P. 244–252. [http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071)
79. Solov'ev N.E., Makarov V.S., Meshchaninova L.N., Ugai Ya.A. Interaction of oxides of 3d transition metals with boron // *Journal of*
62. Rabiezadeh A., Hadian A.M., Ataie A. Synthesis and sintering of TiB_2 nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. vol. 40, no. 10, part A, pp. 15775–15782. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.102
63. Kim J.W., Shim J.-H., Ahn J.-P., Cho Y.W., Kim J.-H., Oh K.H. Mechanochemical synthesis and characterization of TiB_2 and VB_2 nanopowders. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, no. 16, pp. 2461–2464. [http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022)
64. Karasev A.I. Production of powders of technical titanium, zirconium, chromium and tungsten borides by borocarbide method. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 10, pp. 1–5. (In Russ.).
65. GOST 5744 – 85. *Materials grinding from boron carbide. Technical conditions*. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1998, 12 p. (In Russ.).
66. GOST 7885 - 86. *Technical carbon for rubber production. Technical conditions*. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1987, 22 p. (In Russ.).
67. Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Preparation of powders from doped titanium diboride. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 6, pp. 20–24. (In Russ.).
68. Subramanian C., Murthy T.S.R.Ch., Suri A.K. Synthesis and consolidation of titanium diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2007, vol. 25, no. 4, pp. 345–350. [http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003)
69. Fard H.S.P., Baharvandi H. Preparation of titanium diboride powders from titanium alkoxide and boron carbide powder. *Bulletin of Materials Science*. 2011, vol. 34, article 883. [http://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y](https://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y)
70. Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H. Carbothermal reduction synthesis of TiB_2 ultrafine powders. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 3, pp. 3916–3920. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059)
71. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 3, pp. 3212–3217. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146)
72. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 8, pp. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
73. Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Matts O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019, vol. 92, no. 6, pp. 750–758. [http://doi.org/10.1134/S0044461819060045](https://doi.org/10.1134/S0044461819060045)
74. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, no. 11, pp. 1237–1248. [http://doi.org/10.1002/esp.261](https://doi.org/10.1002/esp.261)
75. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultra-fine Powders and Their Application for the Modification of Metals and Alloys*. Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995, 384 p. (In Russ.).
76. Cheng Y., Shigeta M., Choi S., Watanabe T. Formation mechanism of titanium diboride nanoparticles by RF induction thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 183, pp. 483–491. [http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040)
77. Yeh C.L., Wang H.J. Combustion synthesis of vanadium borides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, no. 7, pp. 3257–3261. [http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004)
78. Rhodes C., Stuart J., Lopez R., Li X., Waje M., Mullings M., Lau J., Licht S. Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, vol. 293, pp. 244–252. [http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071)
79. Solov'ev N.E., Makarov V.S., Meshchaninova L.N., Ugai Ya.A. Interaction of oxides of 3d transition metals with boron. *Journal of*

- Alloys and Compounds. 1992. Vol. 178. No. 1-2. P. 131–138. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90254-7](http://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90254-7)
80. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. Термодинамический анализ синтеза боридов ванадия на поверхности углеродистых сталей в вакууме // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 63–67.
 81. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 1. С. 48–54. <http://10.1023/A:1013699326953>
 82. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., Безрук Е.Т., Сухарева Г.Е., Воеводская Т.К. Магнийтермический метод получения боридов металлов // Порошковая металлургия. 1969. № 5. С. 13–18.
 83. Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y. Low-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium diboride // Materials Letters. 2004. Vol. 58. No. 22-23. P. 2890–2892. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.013>
 84. Меерсон Г.А., Самсонов Г.В. Вакуумтермическое получение боридов тугоплавких металлов // Журнал прикладной химии. 1954. Т. 27. № 10. С. 1115–1120.
 85. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В., Никулина А.А., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С. Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1579–1585. <http://doi.org/10.1134/S1070427217100044>
 - Alloys and Compounds. 1992, vol. 178, no. 1-2, pp. 131–138. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90254-7](http://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90254-7)
 80. Smirnyagina N.N., Sizov I.G., Semenov A.P., Vandanov A.G. Thermodynamic analysis of vanadium borides synthesis on surface of carbon steels in vacuum. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2001, no. 2, pp. 63–67. (In Russ.).
 81. Smirnyagina N.N., Sizov I.G., Semenov A.P. Thermodynamic modeling of the vacuum synthesis of transition-metal borides. *Inorganic Materials*. 2002, vol. 38, no. 1, pp. 39–44. <http://10.1023/A:1013699326953>
 82. Markovskii L.Ya., Vekshina N.V., Bezruk E.T., Sukhareva G.E., Voevodskaya T.K. Magnesium-thermal method for obtaining metal borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1969, no. 5, pp. 13–18. (In Russ.).
 83. Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y. Low-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium diboride. *Materials Letters*. 2004, vol. 58, no. 22-23, pp. 2890–2892. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.013>
 84. Meerson G.A., Samsonov G.V. Vacuum-thermal production of refractory metals borides. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1954, vol. 27, no. 10, pp. 1115–1120. (In Russ.).
 85. Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Popov M.V., Netskina O.V., Nikulina A.A., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S. Synthesis of highly dispersed zirconium diboride for fabrication of special-purpose ceramic. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017, vol. 90, no. 10, pp. 1579–1585. <http://doi.org/10.1134/S1070427217100044>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Юрий Леонидович Крутский, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: krutskii@yandex.ru

Нина Юрьевна Черкасова, к.т.н., младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет

E-mail: gudymatan@mail.ru

Ольга Владимировна Нецкина, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории исследования гидридных соединений, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, старший преподаватель кафедры физической химии, Новосибирский государственный университет

ORCID: 0000-0002-2323-7372

E-mail: netskina@catalysis.ru

Татьяна Михайловна Крутская, к.х.н., доцент кафедры физики и химии, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

ORCID: 0000-0001-8003-4523

E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Yurii L. Krutskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Chemistry and Chemical Technology", Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: krutskii@yandex.ru

Nina Yu. Cherkasova, Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

Tat'yana S. Gudyma, Postgraduate of the Chair "Chemistry and Chemical Technology", Novosibirsk State Technical University

E-mail: gudymatan@mail.ru

Ol'ga V. Netskina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydride Investigation, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Senior Lecturer of the Chair "Physical Chemistry", Novosibirsk State University

ORCID: 0000-0002-2323-7372

E-mail: netskina@catalysis.ru

Tat'yana M. Krutskaya, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Prof. of the Chair of Physics and Chemistry, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering

ORCID: 0000-0001-8003-4523

E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2020

После доработки 12.12.2020

Принята к публикации 20.12.2020

Received 14.07.2020

Revised 12.12.2020

Accepted 20.12.2020