



Обзорная статья

УДК 546.271

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-395-412



ДИБОРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. Часть 2. ДИБОРИДЫ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Т. С. Гудыма¹, К. Д. Дюкова²,
Р. И. Кузьмин¹, Т. М. Крутская³

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

² ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике» (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 7/11)

³ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ) (Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения диборидов хрома и циркония. Эти дибориды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, обладают высокой твердостью. Дибориды хрома и циркония проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам они нашли применение в современной технике (используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий). Диборид хрома применяется в качестве спекающей добавки для улучшения свойств керамики на основе карбида бора и диборида титана. Диборид циркония является компонентом ультравысокотемпературной керамики (УВТК) ZrB_2-SiC , перспективной для использования в сверхзвуковых летательных аппаратах и в узлах газовых турбин. Керамика B_4C-CrB_2 и B_4C-ZrB_2 обладает качественными эксплуатационными характеристиками, в частности повышенной трещиностойкостью. 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; 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 паргазовой фазы). Охарактеризован каждый из этих методов.

Ключевые слова: диборид хрома, диборид циркония, свойства, области применения, методы получения

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект № С20-19.

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 395–412. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412>

Review

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 2. CHROMIUM AND ZIRCONIUM DIBORIDES

Yu. L. Krutskii¹, T. S. Gudyma¹, K. D. Dyukova²,
R. I. Kuz'min¹, T. M. Krutskaya³

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² LLC "International Research Center for Thermal Physics and Energy" (7/11 Kutateladze Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

³ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113 Leningradskaya Str., Novosibirsk 630008, Russian Federation)

Abstract. The second part of the review considers properties, application and methods for producing chromium and zirconium diborides. 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. Chromium and zirconium diborides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. They have found application in modern technology because of these reasons. Chromium diboride is used as a sintering additive to improve the properties of ceramics based on boron carbide and titanium diboride. Zirconium diboride is a component of advanced ultra-high temperature ceramics (UHTC) ZrB_2-SiC

used in supersonic aircrafts and in gas turbine assemblies. Ceramics B_4C-CrB_2 and B_4C-ZrB_2 have high-quality performance characteristics, in particular, increased crack resistance. 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 borides synthesis. The main methods for their preparation are: a) synthesis from elements; b) borothermal reduction of oxides; c) carbothermal reduction (reduction of mixtures of metal oxides and boron with carbon); d) metallothermal reduction of metal oxides and boron mixtures; e) boron-carbide reduction. Plasma-chemical synthesis (deposition from the vapor-gas phase) is also used to obtain diboride nanopowders. Each of these methods is described.

Keywords: chromium diboride, zirconium diboride, properties, application fields, obtaining methods

Acknowledgments: This work was supported by the NSTU development program, scientific project No. C20-19.

For citation: Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. review. Part 2. Chromium and zirconium diborides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 395–412. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов хрома и циркония с бором – их дибориды – обладают рядом уникальных свойств. Они отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине они находят все более широкое использование в промышленности и технике. Диборид хрома применяется для нанесения покрытий, противостоящих абразивному и скользящему («металл по металлу») износу. Диборид циркония используется в качестве компонента ультравысокотемпературной керамики ZrB_2-SiC , для изготовления применяемых при рафинировании стали погружных фурм. Этот диборид обладает стойкостью к действию многих расплавленных металлов и сплавов. Это позволяет использовать диборид циркония при изготовлении тиглей для вакуумного испарения металлов. Перспективным является изготовление керамики на основе карбида бора с добавками диборидов хрома и циркония.

Целью настоящей работы является проведение анализа сведений о свойствах, областях применения и методах получения диборидов хрома и циркония.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДОВ ХРОМА

И ЦИРКОНИЯ

Диаграммы состояния систем Cr–B и Zr–B приведены на рисунке [1]. Из диаграммы состояния системы Cr–B следует, что существуют соединения Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB, Cr_3B_4 , CrB_2 и CrB_4 (последнее практического значения не имеет, поскольку разлагается в твердом виде при температуре примерно 1400 °C). Диборид CrB_2 имеет наиболее высокую температуру плавления (приблизительно 2200 °C) и применяется чаще остальных боридов хрома. Это соединение имеет узкую область гомогенности (66 – 70 % B (ат.)). При увеличении содержания бора выше этих значений при температурах ниже ~1400 °C существуют две фазы (CrB_2 и CrB_4), а выше 1400 °C – фазы CrB_2 и B. Поэтому для получения чистого порошкообразного диборида хрома температура процесса не должна превышать 2200 °C, а состав

шихты для синтеза должен соответствовать получению продукта реакции состава CrB_2 .

Из диаграммы состояния системы Zr–B следует, что в ней существуют соединения ZrB_2 и ZrB_{12} (последнее плавится перитектически при температуре приблизительно 2030 °C и практического значения не имеет). Температура плавления диборида циркония составляет примерно 3200 °C, это соединение имеет узкую (65,5 – 67,9 % B (ат.)) область гомогенности. При увеличении содержания бора сверх этих значений в этой системе при температурах ниже ~2030 °C существуют фазы ZrB_2 и ZrB_{12} , а выше температуры примерно 2030 °C – фаза ZrB_2 и жидкость. Поэтому для получения чистого порошкообразного диборида циркония температура процесса не должна превышать ~3200 °C, а состав шихты для синтеза должен соответствовать получению продукта реакции состава ZrB_2 .

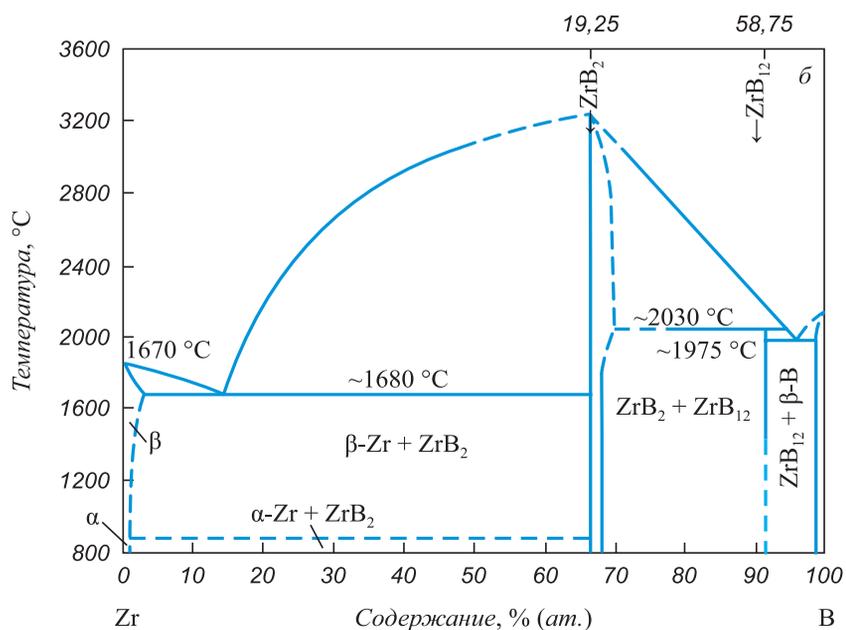
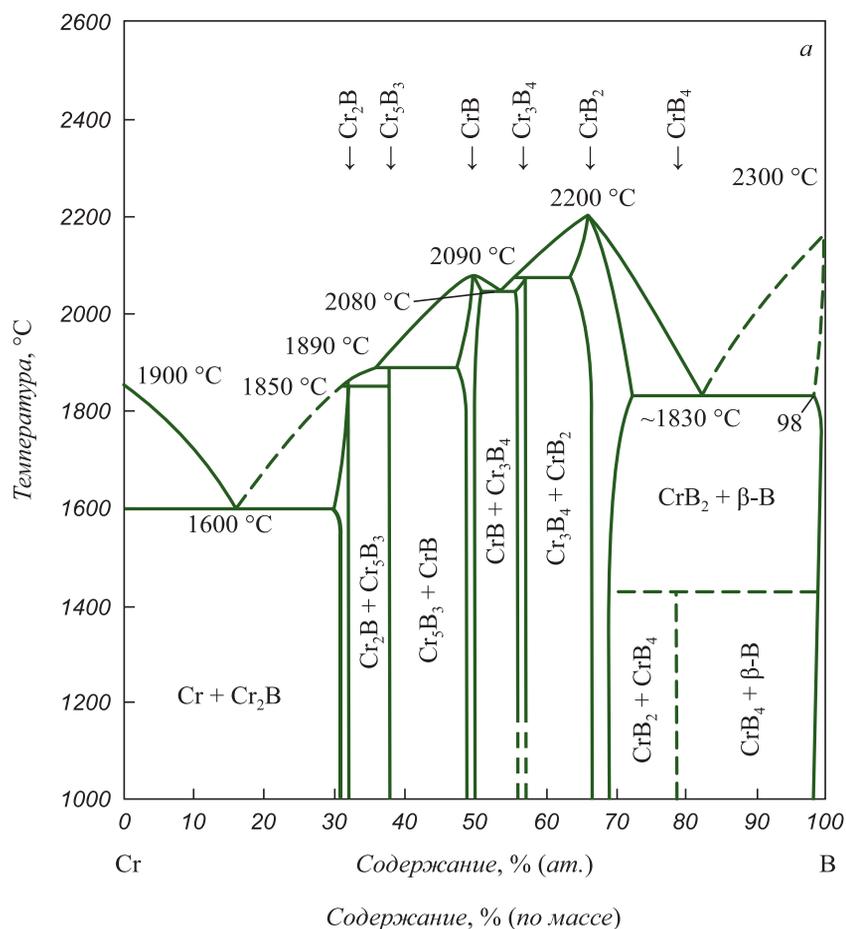
Сведения о некоторых свойствах этих соединений [1, 2] приведены в таблице. Дибориды хрома и циркония в термодинамическом отношении являются достаточно стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из простых веществ и изобарно-изотермического потенциала. Величина коэффициентов теплопроводности этих диборидов сравнительно большая; удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что дибориды хрома и циркония относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [1]. Микротвердость этих диборидов довольно высока. Стойкость соединений к высокотемпературному окислению сравнительно велика: это связано с защитным действием образующейся на поверхности их частиц жидкой пленки из оксида B_2O_3 [3].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИБОРИДОВ ХРОМА

И ЦИРКОНИЯ

Применение диборида хрома

Диборид хрома применяется в виде компонентов наплавочных порошковых смесей, стойких к абразивному износу [4 – 6]. Покрытия из диборида хрома, нанесенные плазменным или магнетронным напылением на из-



Диаграммы состояния систем Cr–B (а) и Zr–B (б)

State diagrams of the systems Cr–B (a) and Zr–B (b)

деля из нержавеющей сталей (типа X18H9T) [7–9] и на режущий инструмент из твердого сплава WC–Co [10], повышают их стойкость к износу. При спекании карбида бора при 2050 °C добавление до 25 % (мол.) диборида хрома способствует уплотнению карбида бора из-за

образования жидкой эвтектики B_4C-CrB_2 и тем самым улучшению механических свойств керамики. Возможной областью применения таких композитов является изготовление износостойких изделий [11]. Диборид хрома используют в качестве спекающей добавки при

Основные термодинамические, физические и механические свойства диборидов хрома и циркония

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of chromium and zirconium diborides

Параметр	Значение	
	CrB ₂	ZrB ₂
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	-125,52	-328,03
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	-123,23	-323,62
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	5220	6170
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	31,8	57,9
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,30	0,10
Микротвердость, ГПа, при 293 К	20,6 – 20,8	22,3 – 22,7
Коэффициент линейного теплового расширения, К ⁻¹ ·10 ⁻⁶ (300 – 1300 К)	10,5	5,9
Предел прочности при изгибе, МПа (при 293 К)	620	200 – 265
Предел прочности при сжатии, МПа (при 293 К)	1279	1587

получении горячепрессованных изделий из диборида титана. При его добавлении увеличивается плотность образцов и стойкость их к окислению, что объясняется образованием сплошной защитной пленки из бората хрома CrBO₃ [12, 13].

Применение диборида циркония

В машиностроительной промышленности для полировки сталей, чугунов, бронз применяются пасты из диборида циркония, при этом чистота полировки на 1 – 2 класса выше, чем при обработке стандартными пастами [14]. Одним из способов изготовления высокоплотной керамики из этого соединения является активированное спекание. В работе [15] изделия с плотностью, близкой к теоретической, получены за счет добавления к исходному дибориду оксида циркония в расчете на взаимодействие с примесью свободного углерода и бора для связывания циркония, введенного с оксидом. Такая керамика нашла применение в некоторых металлургических процессах. Диборид циркония обладает стойкостью в алюминии до температуры 1000 °С [16], поэтому может быть использован для изготовления катодов алюминиевых электролизеров [17]. Вероятной причиной высокой стойкости в алюминиевом расплаве является высокий краевой угол смачивания диборида циркония алюминием (107° при 1000 °С в вакууме) [2]. Применяется этот диборид также при изготовлении защитных чехлов термодар, предназначенных для определения температуры жидкой стали и футеровки погружных фурм при рафинировании стали [17 – 20]. Перспективно использование диборида циркония при изготовлении ультравысокотемпературной керамики. Области применения новой керамики: авиация, космонавтика, перспективные газотурбинные двигатели с рабочими температурами деталей 1600 – 1800 °С, энергетика, получение базальтовых волокон [21 – 28]. Покрытия,

содержащие диборид циркония и нанесенные на титановый сплав комбинированным электроискровым и лазерно-электроискровым методами, характеризуются высокой стойкостью к абразивному изнашиванию [29]. Перспективным является использование керамики на основе карбида бора с модифицирующей добавкой диборида циркония. Квазибинарная диаграмма состояния системы В₄С–ZrB₂ проанализирована в работах [30, 31]. Температура плавления эвтектики 2280 ± 30 °С; состав: 70 – 75 % В₄С и 25 – 30 % ZrB₂ (мол.). В работе [32] методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) при 1900 °С получена керамика твердостью 30,02 ± 1,35 ГПа и трещиностойкостью 3,28 ± 0,18 МПа·м^{1/2}. Содержание карбида бора в ней составляло 54,2 % (об.). В работе [33] керамика была получена методом горячего прессования при 2050 – 2140 °С и давлении 35 – 40 МПа с последующей термообработкой при 1800 °С. При содержании ZrB₂ на уровне 6,2 % (по массе) микротвердость и трещиностойкость составили 28,2 ГПа и 2,37 МПа·м^{1/2} соответственно. В работе [34] керамика была получена горячим прессованием смеси бора, углерода и циркония (синтезом из простых веществ). При содержании карбида бора в ней 12,5 – 15,0 % (по массе) твердость составила 20,4 – 24,6 ГПа. По мнению авторов работы [32] композиционная керамика В₄С–ZrB₂ в условиях эксплуатации при высоких температурах более предпочтительна по сравнению с керамикой В₄С–TiB₂.

Методы получения диборидов хрома и циркония

Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно пра-

вильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов; классификация методов приведена в работе [35].

Наиболее распространенные методы синтеза боридов:

– синтез из простых веществ (металлы и бор) $xMe + yB \rightarrow Me_xB_y$;

– боротермическое восстановление оксидов $MeO + B \rightarrow MeB + B_xO_y$;

– карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металла и бора углеродом) $MeO + B_2O_3 + C \rightarrow MeB + CO$;

– металлотермическое восстановление смесей оксидов металла и бора $MeO + B_2O_3 + Mg(Na, K) \rightarrow MeB + MgO (Na_2O, K_2O)$;

– карбидоборное восстановление $MeO + B_4C + C \rightarrow MeB + CO$.

Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе боридов) из простых веществ всегда экзотермичны [1, 2]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при иницировании (чаще всего раскаленной спиралью) реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процессами). Важной характеристикой СВС-процессов является термичность (отношение теплового эффекта реакции к массе шихты). Процесс после иницирования идет самопроизвольно при термичности не менее 2400 кДж/кг шихты. При более низком значении требуется подогрев шихты, при значительно более высоком в шихту приходится вводить инертные добавки. В 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 [36]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе боридов продукты реакции необходимо подвергать кислотной обработке 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 [3]. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °С [37]) и значительного тепловыделения при протекании магниетермических 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 [38].

Особенностью боротермического синтеза боридов (которую можно отнести к недостатку процесса) явля-

ется 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 1200 °С [39]. Поскольку температуры синтеза боридов этим методом существенно выше [1], то происходят потери этого соединения, что приводит к необходимости тщательной корректировки состава шихты. Карботермический синтез боридов возможен способом золь-гель. Характерной особенностью таких процессов является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [2]. 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 [1, 40], что карбидоборный синтез боридов наиболее перспективен для крупномасштабного производства. При карбидоборном синтезе боридов очень важным требованием к одному из реагентов (карбиду бора) является его высокая чистота и дисперсность. В промышленных микропорошках этого соединения содержится значительное количество примеси свободного углерода [41]. 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 хрома

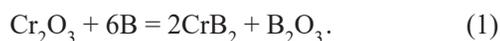
Синтез из хрома и бора

Для диборида хрома теплота образования равна его энтальпии при ~1750 К [2]. Поэтому для шихты из хрома и бора, имеющей температуру окружающей среды, осуществление СВС-процесса невозможно. Этот синтез может быть реализован при механоактивации шихты с последующей ее термообработкой. В работе [42] были приведены данные изучения взаимодействия порошков хрома и бора при механоактивации. Установлено, что формирования боридных фаз не происходит даже в течение продолжительного времени (60 ч) такой обработки. В работе [43] использовали порошки металлического хрома и аморфного бора. Шихту молярного состава $Cr:B = 1:2$ смешивали в шаровой планетарной мельнице при отношении массы шаров из карбидовольфрамового твердого сплава к массе загрузки 7,5:1 в аргоне с последующим нагревом в печи при 900 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч. После 10 ч механоак-

тивации на дифрактограмме остались рефлексы хрома и были обнаружены слабые пики фазы CrB_2 . Авторы считают, что образование диборида хрома происходит путем диффузии бора в хром. Увеличение времени механоактивации до 30 ч позволило получить однофазный (CrB_2) продукт. Отмечено наличие в полученном материале примесей. Так, после механоактивации в течение 30 ч содержание вольфрама составило 0,111 %, а кобальта – 0,015 % (по массе). Несомненно, это является следствием износа материалов мелющих тел и футеровки мельницы. Установлено, что механоактивация смеси порошков хрома и бора в течение 10 – 30 ч позволяет значительно (примерно на 500 °С) снизить температуру синтеза. В работе [44] были приведены результаты получения диборида хрома также двухстадийным способом: предварительная механоактивация в течение 30 мин в среде аргона при массовом отношении шаров к загрузке 20:1 с последующей термообработкой в вакууме при 1000 °С. Результаты механосинтеза определяли рентгенофазовым анализом. На дифрактограмме имелись рефлексы только металлического хрома. После термообработки фазовый состав продуктов реакции был следующий: CrB_2 и Cr_3B_4 (следы). Полученный борид CrB_2 не является фазой стехиометрического состава, а находится в области гомогенности этой фазы 66 – 70 % (ат.) В [1]. Значение удельной поверхности полученного порошка составило 2,2 м²/г.

Боротермическое восстановление

Боротермическое восстановление осуществляется согласно суммарной реакции

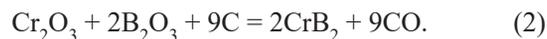


В работе [45] сообщалось о синтезе диборида хрома из шихты стехиометрического состава применительно к реакции (1). Процесс осуществляли в бомбе постоянного давления в инертной газовой среде (вероятно, в аргоне). Сведения о дисперсности не приведены. В работе [46] описан метод получения диборида хрома, а также смесей боридов хрома. Авторы относят этот метод к СВС-процессу. В экспериментах образцы спрессованной шихты нагревали в среде аргона до 300 °С, после чего процессы синтеза протекали самопроизвольно. Однофазный продукт (CrB_2) был получен только при молярном отношении $\text{B}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 9:1$, то есть при 1,5-кратном избытке бора. Размер частиц в продуктах реакции составлял 1 – 3 мкм. В работе [47] прекурсором оксида хрома служил раствор его ацетата $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в этаноле. Суспензию аморфного бора в этом растворе подвергали ультразвуковой обработке при температуре 80 °С в течение 2 ч, после чего подвергали выпариванию. Нанопорошок диборида хрома со средним размером частиц 25 нм был получен при нагреве сухого остатка в аргоне при 1000 °С в течение 12 ч. В работе [48] изучено влияние на процесс взаимо-

действия оксида хрома с бором добавок смеси NaCl/KCl , (мольное отношение 1:1, эвтектическая температура 658 °С). Такая добавка обеспечивает жидкофазное проведение реакции. Мольное отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}$ составляло 1:6, то есть соответствовало стехиометрическому для реакции (1). После термообработки в среде аргона полученный продукт обрабатывали водой для растворения оксида бора, а также хлоридов натрия и калия. Далее проводили промывку абсолютным этанолом и сушку. Однофазный продукт (CrB_2) со средним размером частиц 104 нм был получен при нагреве смеси в массовом соотношении солей к реакционной шихте 10:1 в течение 1 ч при 800 °С. Авторы установили, что добавка солей помимо интенсификации массопереноса препятствует росту частиц диборида хрома.

Карботермическое восстановление

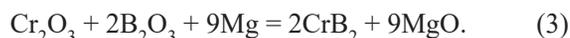
Процесс протекает по следующей суммарной реакции



В работе [49] исходными реагентами служили оксид хрома, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивали в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводили в печи сопротивления в среде водорода. Оптимальными параметрами процесса являются температура 1700 °С, сравнительно длительное (2,5 ч) время, 50 %-ный избыток борной кислоты и 11 %-ный избыток сажи в шихте.

Металлотермическое восстановление

Авторы работы [50] получили ряд боридов переходных металлов (и в том числе диборид хрома) магнитотермическим восстановлением. Применительно к синтезу диборида хрома процесс можно представить следующей суммарной реакцией



Реакционную смесь нагревали до 1200 °С в среде аргона. Было установлено, что диборид хрома без примесей других боридов получается при 1,5-кратном избытке оксида бора и 1,3-кратном избытке магния. Состав его отвечает формуле $\text{CrB}_{1,90-1,95}$. В работе [51] механоактивацию смеси стехиометрического состава выполняли в среде аргона. Процесс осуществляли в шаровой мельнице в среде аргона при отношении массы шаров из закаленной углеродистой стали к массе шихты 20:1. Полное превращение реагентов по данным рентгенофазового анализа произошло после 4 ч механообработки. Продукты реакции для удаления оксида магния обрабатывали соляной кислотой. Было установлено, что первоначально происходит восстановление жидким магнием бора из оксида B_2O_3 , после чего следует восстановление хрома из оксида Cr_2O_3 . Далее восстановленные хром и бор взаимодействуют с образованием

диборида CrB_2 . Авторы работы [52] считают перспективным прекурсором хрома его хлорид CrCl_3 . В работе были приведены данные по получению боридов хрома магнетермическим восстановлением хлорида хрома в присутствии оксида бора или бора, а также методом гидридокальциевого и алюминотермического восстановления хлорида хрома в присутствии оксида бора. Установлено, что для всех процессов температура начала реакции очень низка (на уровне 630 – 650 °С). Однако данными процессами возможно получение только смеси боридов (преимущественно Cr_2B и CrB). В работе [53] в качестве реагентов использовали хлорид хрома CrCl_2 и диборид магния MgB_2 . По мнению авторов настоящей работы этот процесс можно отнести к металлотермическим, поскольку магний диборида MgB_2 служит восстановителем хлорида хрома. Реагенты смешивали в таком соотношении, чтобы мольное отношение $\text{Mg}:\text{Cr}$ было равным 1:2. Подготовку шихты осуществляли в среде гелия. Синтез выполняли в герметичном реакторе (бомбе) иницированием горения шихты нагретой нихромовой спиралью. Удаление побочного продукта реакции (хлорида магния) и непрореагировавшего хлорида хрома проводили последовательной промывкой метанолом и ацетоном. По данным рентгенофазового анализа обогащенные продукты реакции содержат две боридные фазы: CrB_2 и CrB . Выход составляет 80 – 90 % (по массе). К металлотермическому можно отнести и процесс, описанный в работе [54], где реагентами служили хлорид хрома CrCl_3 и боргидриды натрия NaNH_4 или калия KBH_4 . Синтез осуществляли при 450 – 480 °С. Побочные продукты реакции (NaCl или KCl) удаляли водной обработкой. После этой операции по результатам рентгенофазового анализа полученный материал состоял только из диборида хрома.

Карбидоборное восстановление

Карбидоборное восстановление протекает по суммарной реакции



Получение технических порошков боридов (в том числе диборида хрома) описано в работе [55]. В качестве источника углерода использовали ламповую сажу с удельной поверхностью 50 м²/г. При синтезе диборида хрома шихту готовили по стехиометрии в соответствии с реакцией (4). Поскольку химический состав карбида бора по ГОСТ 5744 – 85 [56] отличался от расчетного для B_4C , то при расчете состава шихты проводили соответствующий пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. Были определены оптимальные параметры процесса синтеза диборида хрома: температура 1800 °С, время синтеза 60 мин, защитная атмосфера из водорода или конвертированного газа. Было установлено, что газовая среда не оказывает значительного влияния на состав получаемого продукта. Размер частиц

полученного диборида хрома не приводится, содержание примесей находится на уровне 1 % (по массе). Синтез диборида хрома этим процессом также описан в работе [57]. Для экспериментов применяли порошок карбида бора с содержанием примесей около 2 % (по массе) со средним размером частиц 5,34 мкм, а также порошок нефтяного кокса со средним размером частиц 13,9 мкм. Эксперименты проводили в условиях глубокого вакуума (10^{-5} бар \approx 1 Па). Время выдержки во всех случаях составляло 2 ч. Однофазный продукт, содержащий только диборид хрома, получен при 1700 °С и мольном отношении реагентов $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 1:1,2:1,31$. Таким образом, карбид бора брали с некоторым избытком, а углеродный материал – с недостатком. В работах [58, 59] диборид хрома получен в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), характеризующегося значительной величиной удельной поверхности (~ 150 м²/г) и низким содержанием примесей (~ 1 % (по массе)) [60]. При проведении экспериментов шихту из высокодисперсного (средний размер частиц 2,1 мкм) карбида бора с незначительным содержанием примесей ($\sim 1,5$ % (по массе)) [61, 62], оксида хрома и НВУ смешивали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (4) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Термообработку шихты проводили в индукционной тигельной печи в среде аргона в течение 20 мин при разных температурах. При температуре 1700 °С убыль массы составила $\sim 35,7$ % (по массе). Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (4) с учетом содержания 1 % (по массе) примесей в оксиде хрома, НВУ и в карбиде бора составляет 35,85 % (по массе). Это является несомненным доказательством полноты протекания реакции боридообразования. По данным рентгенофазового анализа в образце, полученном при этой температуре, содержится только диборид хрома. По результатам элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в образце (синтез прошел практически нацело) содержание хрома и бора в нем составляет 68,06 и 31,07 % (по массе) соответственно. Расчетное содержание хрома в дибориде хрома составляет 70,27 %, а бора – 29,73 % (по массе). Таким образом, содержание основных элементов в образце близко к расчетному, что свидетельствует о значительной чистоте продукта реакции. Содержание примесей (Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni) сравнительно невелико и составляет 1,59 % (по массе). С учетом возможного наличия непрореагировавших реагентов содержание примесей в полученном дибориде хрома можно оценить в 97,5 % (по массе). Таким образом, оптимальная температура процесса составляет 1700 °С. Средний размер частиц диборида, определенный «геометрическим» методом [63], составил 7,95 мкм.

На основе полученных экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации можно

предложить возможный механизм образования диборида хрома этим методом. При анализе процесса следует исходить из того, что при температурах синтеза давление паров углерода существенно ниже давления паров бора и оксидов металлов. Так, давление паров углерода при температуре 2000 К составляет примерно $4 \cdot 10^{-5}$ Па [37]. Известно [64], что давление паров бора над системой карбид бора – углерод при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида хрома) составляет 0,1 Па, а давление других газообразных компонентов на два порядка (BC_2) и на три порядка (B_2C) ниже. Давление пара над оксидом хрома при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида хрома) составляет примерно 0,1 Па [39]. На примере исследования процесса карботермического восстановления оксида хрома [65] установлено, что в восстановительных условиях давление паров над этим оксидом увеличивается. Таким образом, давление паров бора и оксида хрома при оптимальных температурах синтеза значительно (примерно на четыре порядка) превышает давление паров углерода. Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что этот процесс осуществляется путем переноса паров оксида хрома наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее протекают диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Положительную роль играет при этом высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Считается [66], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции.

Осаждение из парогазовой фазы

Синтез ультрадисперсного порошка диборида хрома осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в присутствии бора в потоке азот-водородной плазмы [67]. Для перевода бора в парогазовую фазу осуществляли его «газификацию», для чего в азотный плазменный поток вводили водород. Наличие водорода приводит к образованию газообразных борводородов (BH , B_2H_6 , B_4O_{10}) [68]. При приготовлении бороксидной шихты компоненты смешивали в ацетоне в течение 4 ч в барабанном смесителе, после чего полученную массу высушивали и протирали через сито. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки 2800 – 3000 К. Содержание основного вещества было сравнительно невелико и составляло 90,05 – 93,55 % (по массе). Примесями являлись оксид бора, свободные бор и углерод. Средний размер частиц 41 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок диборида хрома при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо применять пассивирование порош-

ка, например, высокотемпературный отжиг в инертной газовой среде. Следует добавить, что в процессе используются горючие газы (пропан-бутан и водород), а в отходящих газах содержится токсичный цианистый водород.

В ряде цитируемых работ [42 – 54, 57] сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Получение диборида циркония

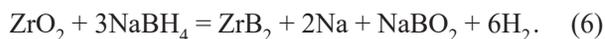
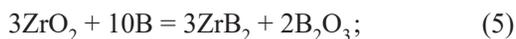
Синтез из циркония и бора

Теплота образования диборида циркония из простых веществ значительно превышает его энтальпию даже при температуре 3000 К (474,47 кДж/моль и 211,24 кДж/моль соответственно) [2]. Поэтому после инициирования горения стехиометрической на диборид циркония смеси порошков циркония и бора реакция должна проходить в режиме СВС со значительным тепловыделением [36]. Возможно также получение его при механоактивации [69]. В работе [70] изучали процесс синтеза в аргоне с инертной добавкой – хлоридом натрия. Реагенты брали по стехиометрии на получение диборида ZrB_2 . Авторы установили, что оптимальное содержание хлорида натрия в шихте составляет 30 % (по массе). Размеры частиц синтезированного диборида циркония составили менее 200 нм. В работе [71] диборид циркония был синтезирован из простых веществ в атомном отношении $Zr:B = 1:2$. Процесс механоактивации осуществляли в среде аргона. Через 20 ч на дифрактограммах появились четкие (узкие и высокие) пики ZrB_2 , что свидетельствовало о хорошей кристалличности этой фазы. Пики циркония исчезли. Средний размер частиц приблизительно 1 мкм. К синтезу из простых веществ можно условно отнести процесс взаимодействия гидрида циркония ZrH_2 с бором [72]. Атомное отношение $Zr:B$ составляло 1:2. Механоактивацию в среде аргона проводили в течение 10 ч. Далее выполняли термообработку в среде аргона в течение 60 мин. Образование однофазного продукта (ZrB_2) происходило при температурах 900 °С и выше. Размеры частиц – на уровне 100 нм. В работе [73] синтез был осуществлен в расплаве тетрабората натрия. Порошки циркония и аморфного бора в атомном отношении $Zr:B = 1:2$ смешивали с безводным $Na_2B_4O_7$ в вибрационной мельнице в атмосфере аргона в течение 8 ч. Синтез проводился в автоклаве. По данным рентгенофазового анализа диборид циркония был получен при температурах 750 – 850 °С и времени выдержки 10 ч. Размер частиц составлял 60 – 80 нм.

Боротермическое восстановление

В работе [74] приводятся сведения о получении диборида циркония боротермическим восстановлением с использованием экзотермической добавки (смеси натрия и серы для образования сульфида Na_2S). Ис-

ходную смесь диоксида циркония и бора в молярном отношении $ZrO_2:B = 1:8$ вместе с экзотермической добавкой загружали в автоклав, который нагревали до $150\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 2 ч. Обогащенный продукт однофазный (ZrB_2), средний размер частиц приблизительно 100 нм. В работе [75] шихту из диоксида циркония и аморфного бора предварительно подвергали механоактивации. Процесс выполняли под вакуумом. Дополнительной стадией являлась термообработка механоактивированных порошков. После механоактивации в течение 20 ч с последующим нагревом до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ обогащенный (обработкой водой) продукт состоял из одной фазы (ZrB_2). Размер частиц порошка 0,2 – 0,4 мкм, частицы в основном агрегированы. В работах [76, 77] синтез диборида циркония был осуществлен в течение 2 ч при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. В этих работах была предложена другая технология удаления оксидов бора из продуктов реакции, заключающаяся в их испарении при высоких ($1550\text{ – }1650\text{ }^\circ\text{C}$) температурах. Размеры частиц полученных порошков диборида циркония в обоих случаях были сопоставимыми и составляли 0,4 – 0,7 мкм. Содержание кислорода также сопоставимо (0,40 – 0,43 % (по массе)). Процесс боротермического восстановления диоксида циркония изучен также в работе [78]. Были исследованы реакции



Процесс проводили в восстановительной среде ($Ar + 4\% H_2$ (об.)) в течение 30 мин. При осуществлении реакции (5) полное превращение было достигнуто при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, а реакции (6) – при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Средний размер частиц диборида циркония составил 200 нм.

Карботермическое восстановление

Процесс протекает по следующей суммарной реакции



Синтез диборида циркония этим методом исследовали в работе [49]. Реагентами служили оксид циркония, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивали в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводили в среде водорода. Оптимальными параметрами синтеза являются температура $1900\text{ }^\circ\text{C}$ при длительности 80 мин, а также 4-кратный избыток борной кислоты и 1,6-кратный избыток сажи в исходной шихте. Диборид циркония получили в виде мелкозернистого порошка с размером частиц менее 0,5 мкм. В работе [79] было установлено, что оптимальным режимом является использование шихты с 20 %-ным избытком оксида бора сверх стехиометрического для реакции (7) при температуре $2000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в среде водорода. Содержание свободного углерода не

превышает 0,8 % (по массе). Сведения о дисперсности не приведены. В работе [80] спрессованную шихту подвергали нагреву в аргоне. Полная конверсия оксида циркония в диборид произошла при выдержке в течение 3 ч при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 4-кратном избытке сверх стехиометрического по реакции (7) оксида бора и 2-кратном избытке углерода. Размер частиц диборида циркония составлял 3 – 4 мкм. Отмечалось, что в полученном продукте содержались примеси оксида бора и свободного углерода (удаление последнего было очень трудным). В серии сравнительно новых публикаций [81 – 86] сообщалось о получении диборида циркония зольгель процессом. В качестве источников циркония использовали *n*-пропоксид циркония $Zr(OC_3H_7)_4$ [81, 85], тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ [84], оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [82, 83, 86]. Источниками углерода служили уксусная кислота CH_3COOH [81], салициловый спирт $HO-C_6H_4-OH$ [82], ацетилацетон $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ [82], триэтиламин $C_6H_{15}N$ [82], лимонная кислота $C_6H_8O_7$ [83], сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ [81], фенол C_6H_5-OH [84], толуол $C_6H_5-CH_3$ [84], сорбитол $C_6H_{14}O_6$ [85], растительная камедь (кислотный полисахарид) [86]. В качестве источников бора применяли борную кислоту H_3BO_3 [81 – 83, 85, 86] и полиборазин $(B_3N_3H_4)_n$ [84]. Реагенты, содержащие цирконий, углерод и бор, перемешивали до образования геля. Далее проводили его выпаривание. Сухой остаток (ультрадисперсную шихту) подвергали термообработке в инертной газовой среде. Целевое соединение получалось в виде нанопорошков. Например, в работе [81] длительный и многостадийный процесс осуществляли следующим образом. Первоначально борную кислоту и сахарозу растворяли в уксусной кислоте. Затем раствор нагревали при перемешивании до $80\text{ }^\circ\text{C}$. Этот раствор авторы обозначили как раствор 1. Раствор 2 готовили растворением при перемешивании в течение 0,5 ч *n*-пропоксида циркония $Zr(OC_3H_7)_4$ в смеси метилового спирта и ацетона. Затем смешивали оба раствора и перемешивали смесь при $65\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч до образования влажного геля. На следующем этапе осадок высушивали в вакууме при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Полученный прекурсор термически обрабатывали в аргоне первоначально при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, а затем при более высоких температурах также в течение 2 ч. Однофазный продукт, содержащий только ZrB_2 , получили при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Средний размер кристаллитов этого соединения составил 50 нм.

Металлотермическое восстановление

Практически во всех случаях металлом-восстановителем служил магний. В работах [86, 88, 91] борсодержащим компонентом служила борная кислота, а в работах [87, 89, 90, 92] – оксид бора. Для снижения термичности процесса в шихту добавляли инертный разбавитель – хлорид натрия [86, 88, 91, 92]. Отмечено также [88, 90, 91] неполное превращение реагентов

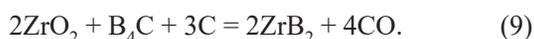
в продукты реакции. В работе [91] указано, что причиной этому по сравнению с синтезом диборида титана аналогичным методом является более высокая термодинамическая стабильность оксида циркония по сравнению с оксидом титана [93]. Полученные порошки диборида циркония практически во всех случаях были наноразмерными. В работе [94] описано получение диборида циркония с использованием циркония по суммарной реакции



В полученном после кислотной обработки продукте содержалось 3,87 % ZrO_2 и 1,54 % H_3BO_3 (по массе). К магнетермическому можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB_2 [53]. Источником циркония служил хлорид ZrCl_4 . Нагрев смеси осуществляли в вакууме в течение 18 ч при 850 °С. Сведения о дисперсности диборида циркония не были приведены. В данном методе металлом-восстановителем может быть и алюминий. В работе [95] порошок диборида циркония был синтезирован восстановлением диоксида циркония алюминием в среде аргона в расплаве солей (KBF_4 и K_2ZrF_6). Обогащение продуктов реакции осуществлялось раствором соляной кислоты с последующей водной промывкой. Оптимальными условиями явились: выдержка в течение 2 ч при 800 °С и молярном отношении алюминия к солям 10:1. Размер частиц полученного диборида циркония составлял 5–7 мкм, содержание примесей было мало (на уровне 0,03 % (по массе)).

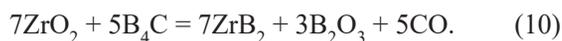
Карбидоборное восстановление

Процесс карбидоборного восстановления был изучен в работах [55, 80, 96–99]. Суммарная реакция



В работе [55] исследование процесса синтеза выполняли в среде аргона при 1250 °С. Полное превращение оксида циркония в диборид достигнуто при времени выдержки 1 ч и 1,4-кратном избытке сверх стехиометрического по реакции (9) карбида бора. Отмечалось, что в продуктах реакции содержался свободный углерод, удаление которого было затруднительным. Средний размер частиц диборида циркония составлял 1 мкм. В работе [96] синтез из шихты с 25 %-ным избытком карбида бора сверх стехиометрического для реакции (9) выполнялся в течение 1 ч в условиях вакуума (4–10 Па). Однофазный продукт (диборид циркония) был получен при температурах выше 1650 °С. Размер частиц находился на уровне 1 мкм, содержание кислорода ~0,7 % (по массе). В работе [97] образцы подвергали нагреву в условиях вакуума ($2 \cdot 10^{-5}$ мбар \approx 0,002 Па) в течение 2 ч. Однофазный продукт (диборид циркония) был получен при 1800 °С и молярном отношении

реагентов $\text{ZrO}_2:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 2:1,1:2,7$ (при избытке карбида бора и недостатке углерода). Содержание кислорода и углерода в нем составляло 1,5 и 1,3 % (по массе) соответственно. Уменьшить их содержание удалось при дополнительной термообработке при 1875 °С в вакууме в течение 30 мин. Размер частиц составлял 2–3 мкм. При синтезе диборида циркония изучили влияние на процесс вида углеродного материала (сажа или порошок графита) и газовой среды (аргон или вакуум) [98]. Термообработку смесей проводили в течение 1 ч. Было установлено, что при использовании сажи реакция боридообразования полностью завершается при 1300 °С, а графита – при более высокой температуре (1500 °С). Авторы объясняют это тем, что имеющая развитую поверхность сажа обеспечивает более тесный контакт реагентов в данной твердофазной реакции. Диборид циркония, полученный с применением сажи, имел средний размер частиц 1 мкм, а графита – 1,5 мкм. При синтезе в среде аргона требуемая для полного превращения оксида циркония в диборид температура была одной и той же (1500 °С) как при использовании сажи, так и графита. Размер частиц составлял 2–4 мкм. Кроме того, в работе [80] была исследована реакция



Полное превращение оксида циркония в диборид было достигнуто в течение 1 ч при 1250 °С и проведении процесса в аргоне с последующим удалением оксида бора метанолом или деионизированной водой. Средний размер частиц диборида циркония составил 1,1 мкм; содержание кислорода в нем составляло 0,73 % (по массе). Следует добавить, что при осуществлении данного процесса в готовый продукт переходит только $(14/20) \cdot 100 = 70$ % бора, содержащегося в дорогостоящем карбиде. В работе [99] диборид циркония получен в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), характеризующегося значительной величиной удельной поверхности (~150 м²/г) и низким содержанием примесей (~1 % (по массе)) [60]. При проведении экспериментов шихта из высокодисперсного (средний размер частиц 2,1 мкм) карбида бора с незначительным содержанием примесей (~1,5 % (по массе)) [61, 62], оксида циркония и НВУ смешивали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (9) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Термообработку шихты проводили в индукционной тигельной печи в среде аргона в течение 20 мин при разных температурах (1400, 1500, 1600 и 1700 °С). Определение полноты прохождения реакции проводили путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. При 1600 и 1700 °С убыль массы составила 32,23 и 32,31 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (9) с учетом содержания 1 % (по массе) приме-

сей в оксиде циркония, НВУ и в карбиде бора составляет 33,14 % (по массе) Это является несомненным доказательством полноты прохождения реакции боридообразования. По данным рентгенофазового анализа в образцах, полученных при этих температурах, содержится только диборид циркония. По результатам элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в образцах, полученных при 1600 и 1700 °С (синтез прошел практически нацело), установлено, что содержание циркония и бора в них близко к расчетному, а содержание примесей (Ag, Al, Hf, Ti, Ca, Co, Cu, Fe, Mo, Si) не превышает 2 % (по массе). С учетом возможного наличия непрореагировавших реагентов содержание примесей в полученных образцах диборида циркония можно оценить в 97,5 % (по массе). Таким образом, оптимальная температура процесса составляет 1600 – 1700 °С. Средний размер частиц в образцах, определенный «геометрическим» методом [63], составил 11 – 13 мкм.

На основе полученных экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации можно предложить возможный механизм образования диборида циркония этим методом. В процессах образования диборидов хрома и циркония много общего. Давление пара над оксидом циркония при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида циркония) составляет примерно 0,1 Па [39]. Давление паров бора и оксида циркония при оптимальных температурах синтеза значительно (примерно на четыре порядка) превышает давление паров углерода. Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что этот процесс осуществляется путем переноса паров оксида циркония наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее следуют диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Положительную роль играет при этом высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Считается [66], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции.

Осаждение из парогазовой фазы

Диборид циркония был синтезирован в потоке азото-водородной плазмы при восстановлении оксида циркония пропан-бутаном в присутствии бора [67]. Для перевода бора в парогазовую фазу осуществляли его «газификацию», для чего в азотный плазменный поток вводили водород. При приготовлении бор-оксидной шихты компоненты смешивали в ацетоне в течение 4 ч в барабанном смесителе, после чего полученную массу высушивали и протирали через сито. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки – 2800 – 3000 К. Продукты плазмохимического синтеза помимо диборида

циркония (69,84 – 72,52 % (по массе)) содержали примесные фазы: нитрид ZrN (9,62 – 10,05 %) и оксид ZrO₂ (12,25 – 14,89 % (по массе)). Примесями являлись также свободные углерод и бор. Средний размер частиц находился на уровне 46 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок диборида циркония при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо применять пассивирование порошка, например, высокотемпературный отжиг в инертной газовой среде. Следует добавить, что в процессе используются горючие газы (пропан-бутан и водород), а в отходящих газах содержится токсичный цианистый водород.

Своеобразной комбинацией методов осаждения из парогазовой фазы и металлотермического восстановления является процесс, который был изучен в работе [100]. Суммарная реакция процесса



Шихту (содержание в ней магния превышало стехиометрическое) вводили в аргоновый плазменный поток. Хлорид магния (один из продуктов реакции) на воздухе быстро гидролизует с образованием гидроксида Mg(OH)₂. Для удаления последнего применяли обработку соляной кислотой. Средний размер частиц диборида циркония составлял 100 нм.

В ряде цитируемых работ ([49, 50, 53, 54, 70 – 79, 81 – 91, 98, 100]) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: диборидах хрома и циркония. Рассмотрены их свойства и области применения. Дибориды хрома и циркония характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, значительной твердостью, химической инертностью. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. Обращает на себя внимание значительное количество работ по применению диборида циркония в качестве модифицирующей добавки при получении керамики на основе карбида бора. Большинство публикаций по синтезу диборидов хрома и циркония относятся к получению их из простых веществ, карботермическим, металлотермическим и карбидоборным процессам. Сведения о получении этих соединений боротермическим восстановлением оксидов и осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Возможной причиной сравнительно быстро протекающих реакций боридообразования является участие в них паробразных высших и низших оксидов хрома или циркония наряду с парами бора. Вполне реально и осуществление диффузионных процессов. Положительную роль при этом наверняка

играет высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Следует отметить, что высокотемпературные

процессы карбидоборного синтеза тугоплавких соединений очень сложны и механизм их до сих пор детально не исследован.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgiya, Chelyabinskoe отделение, 1991. 368 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1986. 928 с.
3. Косолапова Т.Я. Химические свойства тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 34. № 3. С. 244–249.
4. Орешкин В.Д., Светлополянскй В.И., Серебрякова Т.И. Исследование износостойкости поверхностей, наплавленных боридами // Порошковая металлургия. 1971. № 3. С. 78–82.
5. Горбунов А.Е., Брыксин-Лямин М.П. Тугоплавкие бориды, как основные составляющие порошкообразных наплавленных смесей // Порошковая металлургия. 1971. № 4. С. 91–93.
6. Чернега С.М. Комплексное насыщение углеродистых сталей бором и хромом в активированной среде // Известия вузов. Черная металлургия. 1999. № 11. С. 58–60.
7. Горшков Б.Н., Кудрявцев Ю.П., Лоскутов В.С., Неронов В.А., Алексеев В.В. Технологический процесс нанесения покрытий из некоторых боридов переходных металлов методом плазменного напыления // Порошковая металлургия. 1980. № 5. С. 73–76.
8. Обабков Н.В., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Бекетов А.Р., Свистунов В.В., Шурыгин В.С. Температуроустойчивые износостойкие покрытия, содержащие бориды хрома. В кн.: Высокотемпературная защита материалов. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1981. С. 159–163.
9. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. No. 5. P. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>
10. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahm K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co // Wear. 2005. Vol. 259. No. 7–12. P. 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.031>
11. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B_4C-CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering // Ceramics International. 2003. Vol. 29. No. 3. P. 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7)
12. Königshofer R., Fürsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB_2 ceramics // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2005. Vol. 23. No. 4–6. P. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.05.006>
13. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB_2 addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB_2 // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. No. 6. P. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>
14. Артамонов А.Я., Тутаков О.В., Дайч А.И. Исследование полирующей способности тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. 1967. № 2. С. 29–35.
15. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А., Панкевич А.П. О получении малопористых спеченных изделий из диборида циркония // Цветные металлы. 1975. № 1. С. 66–67.
16. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Боровикова М.С. Контактное взаимодействие тугоплавких соединений с жидкими металлами. III. Исследование процесса смачивания металлоподобных боридов жидкими непереходными металлами // Порошковая металлургия. 1973. № 5. С. 61–67.
17. Mroz C. Annual minerals review. Zirconium diboride // American Ceramic Society Bulletin. 1995. Vol. 74. No. 6. P. 164–165.
1. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *High Temperature Borides*. Moscow: Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie, 1991, 368 p. (In Russ.).
2. *Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book*. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
3. Kosolapova T.Ya. Chemical properties of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 244–249. (In Russ.).
4. Oreshkin V.D., Svetlopol'yanskiy V.I., Serebryakova T.I. Study of the wear resistance of surfaces deposited with borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 3, pp. 78–82. (In Russ.).
5. Gorbunov A.E., Bryksin-Lyamin M.P. Refractory borides as the main components of powdered surfacing mixtures. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 4, pp. 91–93. (In Russ.).
6. Chernega S.M. Complex saturation of carbon steels with boron and chromium in an activated medium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1999, no. 11, pp. 58–60. (In Russ.).
7. Gorshkov B.N., Kudryavtsev Yu.P., Loskutov V.S., Neronov V.A., Alekseev V.V. Technological process of coating of some transition metals borides by plasma spraying. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1980, no. 5, pp. 73–76. (In Russ.).
8. Obabkov N.V., Sorokin V.G., Guzanov B.N., Beketov A.R., Svistunov V.V., Shurygin V.S. Temperature-resistant wear-resisting coatings with chromium borides. In: *High-Temperature Material Protection*. Leningrad: Nauka, 1981, pp. 159–163. (In Russ.).
9. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, no. 5, pp. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>
10. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahm K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co. *Wear*. 2005, vol. 259, no. 7–12, pp. 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.031>
11. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B_4C-CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*. 2003, vol. 29, no. 3, pp. 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7)
12. Königshofer R., Fürsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB_2 ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2005, vol. 23, no. 4–6, pp. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.05.006>
13. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB_2 addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB_2 . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 6, pp. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>
14. Artamonov A.Ya., Tutakov O.V., Daich A.I. Study of the polishing ability of refractory compounds. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1967, no. 2, pp. 29–35. (In Russ.).
15. Kiparisov S.S., Libenson G.A., Pankevich A.P. On production of low-porous sintered products from zirconium diboride. *Tsvetnye metally*. 1975, no. 1, pp. 66–67. (In Russ.).
16. Samsonov G.V., Panasyuk A.D., Borovikova M.S. Contact interaction of refractory compounds with liquid metals. III. Investigation of the process of wetting metal-like borides with liquid transition metals. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 5, pp. 61–67. (In Russ.).
17. Mroz C. Annual minerals review. Zirconium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*. 1995, vol. 74, no. 6, pp. 164–165.

18. Кузенкова М.А., Кислый П.С., Гончаренко Г.Н. Взаимодействие жидкой стали с диборидами тугоплавких металлов // Порошковая металлургия. 1971. № 9. С. 50–53.
19. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90. No. 5. P. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
20. Sonber J.K., Suri A.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review // Advances in Applied Ceramics. 2011. Vol. 110. No. 6. P. 321–334. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000008>
21. Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows // Corrosion Science. 2011. Vol. 53. No. 3. P. 922–929. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
22. Patel M., Reddi J.J., Prasad V.V.B., Jayaram V. Strength of hot-pressed ZrB₂-SiC composite after exposure to high temperatures (1000–1700 °C) // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4455–4467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.025>
23. Bird M.W., Aune R.P., Yu F., Becher P.F., White K.W. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33. No. 13-14. P. 2407–2420. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.022>
24. Zou X., Fu Q., Liu L., Li H., Wang Y., Yao H., He Z. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation // Surface and Coating Technology. 2013. Vol. 226. P. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
25. Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic matrix composites // Ceramics International. 2013. Vol. 39. No. 3. P. 3113–3119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.091>
26. Krupa M.S., Kumar N.D., Kumar R.S., Chakravarthy P., Venkateswarlu K. Effect of zirconium diboride addition on the properties of silicon carbide composites // Ceramics International. 2013. Vol. 39. No. 8. P. 9567–9574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.075>
27. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in air // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33. No. 15-16. P. 2889–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.003>
28. Ortona A., Lagos M.A., Scocchi G., Barcena G. Spark plasma sintering of ZrB₂-SiC composites with in-situ reaction bonded silicon carbide // Ceramics International. 2014. Vol. 40. No. 1. Part A. P. 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.074>
29. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Панашенко В.М., Григорьев О.Н., Духота А.И., Жигинас В.В. Закономерности абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. II. Абразивное изнашивание нежестко закрепленным абразивом ZrB₂-содержащих покрытий // Порошковая металлургия. 2009. № 7/8. С. 87–94.
30. Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Бижев К.Т., Степаненко Е.К. Взаимодействие в системе B₄C-ZrB₂ // Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 41–43.
31. Ковалев А.В., Дудник Е.М., Григорьев О.Н., Шапошникова Т.И., Марцынюк Е.С. Направленно-закристаллизованная эвтектика системы B₄C-ZrB₂ // Порошковая металлургия. 2000. № 1/2. С. 71–75.
32. Zou J., Huang S.-G., Vanmeensel K., Zhang G.-J., Vleugels J., Van der Biest O. Spark plasma sintering of superhard B₄C-ZrB₂ ceramics by carbide boronizing // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. No. 4. P. 1055–1059. <https://doi.org/10.1111/jace.12284>
33. Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N. Thermal and mechanical properties of B₄C-ZrB₂ ceramic composite // Journal of Materials Science and Engineering B. 2015. Vol. 5. No. 9-10. P. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>
18. Kuzenkova M.A., Kislyi P.S., Goncharenko G.N. Interaction of liquid steel with refractory metals diborides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 9, pp. 50–53. (In Russ.).
19. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, vol. 90, no. 5, pp. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
20. Sonber J.K., Suri A.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review. *Advances in Applied Ceramics*. 2011, vol. 110, no. 6, pp. 321–334. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000008>
21. Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows. *Corrosion Science*. 2011, vol. 53, no. 3, pp. 922–929. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
22. Patel M., Reddi J.J., Prasad V.V.B., Jayaram V. Strength of hot-pressed ZrB₂-SiC composite after exposure to high temperatures (1000–1700 °C). *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, vol. 32, no. 16, pp. 4455–4467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.025>
23. Bird M.W., Aune R.P., Yu F., Becher P.F., White K.W. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, no. 13-14, pp. 2407–2420. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.022>
24. Zou X., Fu Q., Liu L., Li H., Wang Y., Yao H., He Z. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation. *Surface and Coating Technology*. 2013, vol. 226, pp. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
25. Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International*. 2013, vol. 39, no. 3, pp. 3113–3119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.091>
26. Krupa M.S., Kumar N.D., Kumar R.S., Chakravarthy P., Venkateswarlu K. Effect of zirconium diboride addition on the properties of silicon carbide composites. *Ceramics International*. 2013, vol. 39, no. 8, pp. 9567–9574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.075>
27. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in air. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, no. 15-16, pp. 2889–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.003>
28. Ortona A., Lagos M.A., Scocchi G., Barcena G. Spark plasma sintering of ZrB₂-SiC composites with in-situ reaction bonded silicon carbide. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 1, part A, pp. 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.074>
29. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Panashenko V.M., Grigor'ev O.N., Dukhota A.I., Zhiginas V.V. Abrasive wear of ZrB₂-containing spark-deposited and combined coatings on titanium alloy. II. Nonfixed-abrasive wear of ZrB₂-containing coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, vol. 48, no. 7-8, pp. 435–440. (In Russ.). <http://doi.org/10.1007/s11106-009-9148-1>
30. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Bizhev K.T., Stepanenko E.K. Interaction in the B₄C-ZrB₂ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1988, no. 1, pp. 41–43. (In Russ.).
31. Kovalev A.V., Dudnik E.M., Grigor'ev O.N., Shaposhnikova T.I., Martsynuk E.S. Directionally crystallized eutectic in the B₄C-ZrB₂ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2000, no. 1-2, pp. 71–75. (In Russ.).
32. Zou J., Huang S.-G., Vanmeensel K., Zhang G.-J., Vleugels J., Van der Biest O. Spark plasma sintering of superhard B₄C-ZrB₂ ceramics by carbide boronizing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, vol. 96, no. 4, pp. 1055–1059. <https://doi.org/10.1111/jace.12284>
33. Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N. Thermal and mechanical properties of B₄C-ZrB₂ ceramic composite. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2015, vol. 5, no. 9-10, pp. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>

34. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of the B_4C-ZrB_2 composite // *Letters on Materials*. 2017. Vol. 7. No. 4. P. 398–401.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
35. 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.
36. 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.
37. Свойства элементов. Часть 1: Физические свойства. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
38. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнитоотермия. М.: Металлургия, 1971. 176 с.
39. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под общ. ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1978. 654 с.
40. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
41. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. Киев: Наукова Думка, 1988. 216 с.
42. Morris M.A., Morris D.G. Ball-milling of elemental powders-compound formation and/or amorphization // *Journal of Materials Science*. 1991. Vol. 26. P. 4687–4696.
<https://doi.org/10.1007/BF00612407>
43. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T. Mechanochemical synthesis of chromium borides // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1999. Vol. 107. No. 1245. P. 491–493.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>
44. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера 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.
45. Боровинская И.П., Новиков Н.П. Синтез боридов из окислов в самораспространяющемся режиме. В сб.: Процессы горения в химической технологии и в металлургии. Черногоровка: Отделение института химической физики, 1975. С. 131–136.
46. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 490. No. 1–2. P. 366–371.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.007>
47. Kumar M.B., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 200. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.005>
48. Liu Z., Wei Y., Meng X., Ran S. Synthesis of CrB_2 powders at 800 °C under ambient pressure // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 1. Part B. P. 1628–1631.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.108>
49. Горбунов А.Е. Углетермический метод получения боридов хрома, молибдена и циркония // Порошковая металлургия. 1966. № 11. С. 52–56.
50. 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.
51. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano CrB_2 powder in the $Mg-B_2O_3-Cr_2O_3$ system // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 51. P. 50–55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.015>
34. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of the B_4C-ZrB_2 composite. *Letters on Materials*. 2017, vol. 7, no. 4, pp. 398–401.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
35. Gurin V.N. Methods for the synthesis of refractory compounds 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.).
36. 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.).
37. *Properties of Elements. Part 1: Physical Properties. Reference Book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
38. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.).
39. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Kiev: Naukova dumka, 1978, 654 p. (In Russ.).
40. 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>
41. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Boron Carbide*. Kiev: Naukova Dumka, 1988, 216 p. (In Russ.).
42. Morris M.A., Morris D.G. Ball-milling of elemental powders-compound formation and/or amorphization. *Journal of Materials Science*. 1991, vol. 26, pp. 4687–4696.
<https://doi.org/10.1007/BF00612407>
43. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T. Mechanochemical synthesis of chromium borides. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1999, vol. 107, no. 1245, pp. 491–493.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>
44. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Timofeeva I.I., Matsera V.E., Vasil'kovskaya M.A., Uvarova I.V. Formation of diborides of groups IV–VI transition metals during mechanochemical synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015, vol. 53, no. 9–10, pp. 514–521. (In Russ.). <http://doi.org/10.1007/s11106-015-9645-3>
45. Borovinskaya I.P., Novikov N.P. Synthesis of borides from oxides in self-propagating mode. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: Department of the Institute of Chemical Physics, 1975, pp. 131–136. (In Russ.).
46. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, no. 1–2, pp. 366–371.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.007>
47. Kumar M.B., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2). *Journal of Solid State Chemistry*. 2013, vol. 200, pp. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.005>
48. Liu Z., Wei Y., Meng X., Ran S. Synthesis of CrB_2 powders at 800 °C under ambient pressure. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 1, part B, pp. 1628–1631.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.108>
49. Gorbunov A.E. Carbon-thermal method for producing chromium, molybdenum and zirconium borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1966, no. 11, pp. 52–56. (In Russ.).
50. Markovskii L.Ya., Vekshina N.V., Bezruk E.T., Sukhareva G.E., Voevodskaya T.K. Magnesium-thermal method for producing metal borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1969, no. 5, pp. 13–18. (In Russ.).
51. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano CrB_2 powder in the $Mg-B_2O_3-Cr_2O_3$ system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 51, pp. 50–55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.015>

52. Kartvelishvili Yu.M., Mchedlishvili D.I., Khocholava Z.D. К вопросу о получении боридов хрома. В сб.: Высокотемпературные бориды и силициды. Киев: Наукова Думка, 1978. С. 56–59.
53. 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. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
54. Kuznetsov N.T., Golovanova A.I., Kedrova N.S., Mal'tseva N.N., Shevchenko Y.N. Thermal reactions of alkaline metal borohydrides: synthesis of borides // *Journal of the Less-Common Metals*. 1986. Vol. 117. No. 1-2. P. 41–44. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90009-3)
55. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом // Порошковая металлургия. 1973. № 10. С. 1–5.
56. ГОСТ 5744 – 85. Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1998. 12 с.
57. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K., Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 5. P. 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.05.008>
58. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Соколов В.В., Пичугин А.Ю., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода // *Перспективные материалы*. 2015. № 3. С. 55–61.
59. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Нецкина О.В., Йорх А.Е. Синтез высокодисперсного диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 10. С. 800–806. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-10-800-806>
60. 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. P. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
61. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3-4. С. 43–48.
62. 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., Эмураева 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. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060045>
63. 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. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
64. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова Думка, 1973. 271 с.
65. Berger L.-M., Stolle S., Gruner W., Wetzig K. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001. Vol. 19. No. 2. P. 109–121. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00003-8)
66. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х ч. Ч. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 558 с.
67. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Галевский Г.В., Крушенко Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 384 с.
52. Kartvelishvili Yu.M., Mchedlishvili D.I., Khocholava Z.D. On obtaining chromium borides. In: *High-Temperature Borides and Silicides*. Kiev: Naukova Dumka, 1978, pp. 56–59. (In Russ.).
53. 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. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
54. Kuznetsov N.T., Golovanova A.I., Kedrova N.S., Mal'tseva N.N., Shevchenko Y.N. Thermal reactions of alkaline metal borohydrides: synthesis of borides. *Journal of the Less-Common Metals*. 1986, vol. 117, no. 1-2, pp. 41–44. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90009-3)
55. Karasev A.I. Obtaining powders of technical borides of titanium, zirconium, chromium and tungsten by the borocarbide method. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 10, pp. 1–5. (In Russ.).
56. GOST 5744 – 85. Materials grinding from boron carbide. Technical requirements. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1998, 12 p. (In Russ.).
57. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K., Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 5, pp. 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.05.008>
58. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Krutskaya T.M., Popov M.V., Netskina O.V. Synthesis of finely dispersed chromium diboride powder using carbon nanofibre. *Perspektivnye materialy*. 2015, no. 3, pp. 55–61. (In Russ.).
59. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Netskina O.V., Iorkh A.E. Synthesis of finely dispersed chromium diboride from nanofibrous carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 10, pp. 800–806. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-10-800-806>
60. 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, pp. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
61. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3-4, pp. 191–198. <https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
62. 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. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060041>
63. 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. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
64. Bolgar A.S., Turchanin A.G., Fesenko V.V. *Thermodynamic Properties of Carbides*. Kiev: Naukova Dumka, 1973, 271 p. (In Russ.).
65. Berger L.-M., Stolle S., Gruner W., Wetzig K. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001, vol. 19, no. 2, pp. 109–121. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00003-8)
66. West A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984. (Russ. ed.: West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya*. Moscow: Mir, 1988, 558 p.)
67. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultrafine Powders and their Use for Metals and Alloys Modification*. Novosibirsk: Nauka, 1995, 344 p. (In Russ.).

68. Ноздрин И.В., Терентьева М.А., Руднева В.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза диборида хрома // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. Т. 55. № 10. С. 7–11. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-10-7-11>
69. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Белоус О.А. Mechanochemical method for producing powders of refractory compounds (обзор) // Порошковая Металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
70. Çamurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. P. 1501–1506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006>
71. Wu W.-W., Zhang, G.-J., Sakka Y. Nanocrystalline ZrB₂ powders prepared by mechanical alloying // Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1. No. 3. P. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.002>
72. Guo S., Hu C., Kagava Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3643–3647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04825.x>
73. Бурлакова А.Г., Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Винокуров А.А., Надхина С.Е., Волкова Л.С., Шилкин С.П. Особенности получения наноразмерных порошков диборида циркония различной дисперсности // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 5. С. 712–717.
74. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
75. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB₂ and ZrB₂. Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia // Journal of Materials Science. 1996. Vol. 31. P. 351–355. <https://doi.org/10.1007/BF01139151>
76. Ran S., Van der Biest O., Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. No. 6. P. 1586–1590. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03747.x>
77. Guo W.-M., Zhang G.-J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3702–3705. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04869.x>
78. Zoli L., Costa A.L., Sciti D. Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid state reaction // Scripta Materialia. 2015. Vol. 109. P. 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.029>
79. Карасев А.И. Исследование условий получения технического диборида циркония углетермическим восстановлением смесей окислов циркония и бора // Порошковая металлургия. 1973. № 11. С. 80–84.
80. Jung E.-Y., Kim J.-H., Jung S.-H., Choi S.-C. Synthesis of ZrB₂ powder by carbothermal and borothermal reduction // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 538. P. 164–168. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.076>
81. Zhang Y., Li R., Jiang Y., Zhao B., Duan H., Li J., Feng Z. Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method // Journal of Solid State Chemistry. 2011. Vol. 184. No. 8. P. 2047–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.040>
82. Cheng G. An inorganic-organic hybrid precursor strategy for the synthesis of zirconium diboride powders // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. Vol. 36. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.008>
83. Gocmez H., Tuncer M., Yeniceri Y.S. Low temperature synthesis and pressureless sintering of nanocrystalline zirconium diboride powders // Ceramics International. 2014. Vol. 40. Part A. P. 12117–12122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.051>
84. Zhang H., Dong Z., Huang Q., Li Y., Zhang X., Yuan G., Li X. Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using
68. Nozdrin I.V., Terent'eva M.A., Rudneva V.V. Thermodynamic analysis of plasma synthesis of chromium diboride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012. vol. 55, no. 10, pp. 7–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-10-7-11>
69. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belousov O.A. Mechanochemical method for producing powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
70. Çamurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, vol. 29, pp. 1501–1506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006>
71. Wu W.-W., Zhang, G.-J., Sakka Y. Nanocrystalline ZrB₂ powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013, vol. 1, no. 3, pp. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.002>
72. Guo S., Hu C., Kagava Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, vol. 94, no. 11, pp. 3643–3647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04825.x>
73. Burlakova A.G., Kravchenko S.E., Domashnev I.A., Vinokurov A.A., Nadkhina S.E., Volkova L.S., Shilkin S.P. Special features of preparation of nanosized zirconium diboride powders of various dispersity. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017, vol. 87, no. 5, pp. 906–911.
74. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
75. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB₂ and ZrB₂. Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia. *Journal of Materials Science*. 1996, vol. 31, pp. 351–355. <https://doi.org/10.1007/BF01139151>
76. Ran S., Van der Biest O., Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, vol. 93, no. 6, pp. 1586–1590. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03747.x>
77. Guo W.-M., Zhang G.-J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, vol. 94, no. 11, pp. 3702–3705. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04869.x>
78. Zoli L., Costa A.L., Sciti D. Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid state reaction. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 109, pp. 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.029>
79. Karasev A.I. Investigation of the conditions for obtaining technical zirconium diboride by carbon thermal reduction of mixtures of zirconium and boron oxides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 11, pp. 80–84. (In Russ.).
80. Jung E.-Y., Kim J.-H., Jung S.-H., Choi S.-C. Synthesis of ZrB₂ powder by carbothermal and borothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, vol. 538, pp. 164–168. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.076>
81. Zhang Y., Li R., Jiang Y., Zhao B., Duan H., Li J., Feng Z. Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011, vol. 184, no. 8, pp. 2047–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.040>
82. Cheng G. An inorganic-organic hybrid precursor strategy for the synthesis of zirconium diboride powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 36, pp. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.008>
83. Gocmez H., Tuncer M., Yeniceri Y.S. Low temperature synthesis and pressureless sintering of nanocrystalline zirconium diboride powders. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, part A, pp. 12117–12122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.051>
84. Zhang H., Dong Z., Huang Q., Li Y., Zhang X., Yuan G., Li X. Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using a so-

- a solution based method // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 9. Part B. P. 15207–15214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.002>
85. Ji H., Yang M., Li M., Ji G., Fan H., Sun X. Low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25. No. 3. P. 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.005>
 86. Patra N., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Synthesis, characterization and use of synthesized fine zirconium diboride as an additive for densification of commercial zirconium diboride powder // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 8. P. 9565–9570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.037>
 87. Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindi M.M. Self-propagating-high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder // *Journal of Materials Science Letters*. 2003. Vol. 22. P. 1189–1191. <https://doi.org/10.1023/A:1025336230885>
 88. Setoudeh N., Welham N.J. Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 420. No. 1-2. P. 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.083>
 89. Khanra A.K. Reaction chemistry during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of H₃BO₃-ZrO₂-Mg system // *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42. No. 12. P. 2224–2229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.016>
 90. Akgün B., Çamurlu H.E., Topkaya Y., Sevinç N. Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB₂ // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 5. P. 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.04.005>
 91. Jalaly M., Bafghi M.Sh., Tamizifar M., Gotor E.J. An investigation on the formation mechanism of nano ZrB₂ powder by a magnesiothermic reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 588. P. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.050>
 92. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 202. No. 1-3. P. 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007>
 93. Cordova S., Shafirovich E. Toward a better conversion in magnesiothermic SHS of zirconium diboride // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 13600–13606. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2460-8>
 94. Fang Z., Fu Z., Wang H., Wang W., Zhang Q. Preparation of ZrB₂ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing sintering // *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2005. Vol. 20. No. 4. P. 87–89. <https://doi.org/10.1007/BF02841291>
 95. Velashjerdi M., Sarpoolaky H., Mirhabibi A. Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. No. 10. Part A. P. 12554–12559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.068>
 96. Guo W.-M., Zhang G.-J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. No. 1. P. 264–267. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02836.x>
 97. Sonber J.K., Murthi T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂ // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 1. P. 21–30. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.06.007>
 98. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effect of carbon source and reaction atmosphere // *Powder Technology*. 2012. Vol. 217. P. 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.002>
 99. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Попов М.В., Нещкина О.В., Крутская Т.М., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С., Дробяз Е.А. Синтез высокодисперсного диборида циркония для изготовления керамики специального назначения // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 10. С. 1295–1302.
 - lution based method. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 9, part B, pp. 15207–15214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.002>
 85. Ji H., Yang M., Li M., Ji G., Fan H., Sun X. Low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route. *Advanced Powder Technology*. 2014, vol. 25, no. 3, pp. 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.005>
 86. Patra N., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Synthesis, characterization and use of synthesized fine zirconium diboride as an additive for densification of commercial zirconium diboride powder. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 8, pp. 9565–9570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.037>
 87. Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindi M.M. Self-propagating-high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder. *Journal of Materials Science Letters*. 2003, vol. 22, pp. 1189–1191. <https://doi.org/10.1023/A:1025336230885>
 88. Setoudeh N., Welham N.J. Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, vol. 420, no. 1-2, pp. 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.083>
 89. Khanra A.K. Reaction chemistry during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of H₃BO₃-ZrO₂-Mg system. *Materials Research Bulletin*. 2007, vol. 42, no. 12, pp. 2224–2229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.016>
 90. Akgün B., Çamurlu H.E., Topkaya Y., Sevinç N. Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 5, pp. 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.04.005>
 91. Jalaly M., Bafghi M.Sh., Tamizifar M., Gotor E.J. An investigation on the formation mechanism of nano ZrB₂ powder by a magnesiothermic reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 588, pp. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.050>
 92. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, vol. 202, no. 1-3, pp. 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007>
 93. Cordova S., Shafirovich E. Toward a better conversion in magnesiothermic SHS of zirconium diboride. *Journal of Materials Science*. 2018, vol. 53, pp. 13600–13606. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2460-8>
 94. Fang Z., Fu Z., Wang H., Wang W., Zhang Q. Preparation of ZrB₂ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing sintering. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2005, vol. 20, no. 4, pp. 87–89. <https://doi.org/10.1007/BF02841291>
 95. Velashjerdi M., Sarpoolaky H., Mirhabibi A. Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction. *Ceramics International*. 2015, vol. 41, no. 10, part A, pp. 12554–12559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.068>
 96. Guo W.-M., Zhang G.-J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, vol. 92, no. 1, pp. 264–267. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02836.x>
 97. Sonber J.K., Murthi T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 1, pp. 21–30. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.06.007>
 98. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effect of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.002>
 99. Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Popov M.V., Netskina O.V., Krutskaya T.M., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S., Drobzyaz E.A. 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. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100044>

100. Bai L., Jin H., Lu C., Yuan F., Huang S., Li J. RF thermal plasma-assisted metallothermic synthesis of ultrafine ZrB₂ powders // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. No. 6. P. 7312–7317.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.024>

100. Bai L., Jin H., Lu C., Yuan F., Huang S., Li J. RF thermal plasma-assisted metallothermic synthesis of ultrafine ZrB₂ powders. *Ceramics International*. 2015, vol. 41, no. 6, pp. 7312–7317.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.024>

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

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

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: gudymatan@mail.ru

Tat'yana S. Gudyma, *Postgraduate of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”*, Novosibirsk State Technical University
E-mail: gudymatan@mail.ru

Ксения Дмитриевна Дюкова, к.т.н., инженер аналитической лаборатории, ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике»
E-mail: dyukova_kx-701@mail.ru

Kseniya D. Dyukova, *Cand. Sci (Eng.)*, *Engineer of Analytical Laboratory*, LLC “International Scientific Center for Thermophysics and Energy”
E-mail: dyukova_kx-701@mail.ru

Руслан Изатович Кузьмин, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0001-7712-4296
E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.ru

Ruslan I. Kuz'min, *Postgraduate of the Chair “Material Science in Mechanical Engineering”*, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0001-7712-4296
E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.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

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 17.07.2020
После доработки 11.01.2021
Принята к публикации 20.01.2021

Received 17.07.2020
Revised 11.01.2021
Accepted 20.01.2021