

Металлургия. Материаловедение Metallurgy. Material Science

Научная статья

УДК 621.762.2+661.878

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28304>



Д.И. Балахонов^{1,2}, С.В. Николенко¹, И.А. Макаров ✉ ²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Хабаровск, Россия;

² Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
г. Хабаровск, Россия

✉ i.a.makarov@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация. В статье приведён анализ результатов экспериментов, полученных в процессе плазмохимического синтеза, в потоке высокочастотной плазмы, боридов вольфрама системы W-B. Описан способ получения смеси на основе многокомпонентного минерального оксидосодержащего концентрата Дальневосточного региона и борной кислоты (H_3BO_3). Представлена схема прототипа плазменного реактора для формирования зародышевой фазы боридов вольфрама в защитной среде аргона. Представлены результаты анализа химико-физических свойств боридов вольфрама системы W-B, полученных при локальном высокоэнергетическом воздействии потоком плазмы 10–100 кВт/см². Формирование боридов вольфрама из многокомпонентного оксид содержащего минерального сырья протекало в один технологический цикл. Определен химический и фазовый состав продуктов синтеза, включающих в себя соединения системы W-B. Для идентификации использованы методы рентгенофазового и спектрального микроанализа, а также сканирующая электронная микроскопия. Рассмотрены некоторые вопросы природы процессов и свойств получаемых материалов в ходе высокотемпературного плазменного синтеза, морфология образования и формирования кристаллов боридов. В ходе лабораторных испытания проб полученного материала, подтверждено наличие боридов вольфрама системы W-B и установлено наличие соединений фаз – WB, WB_2 и W_2B . Подтверждена перспективность применения плазменных технологий для формирования тугоплавких и износостойких соединений на основе бора и вольфрама.

Ключевые слова: шеелитовый концентрат, борид вольфрама, плазма, плазмохимический синтез, энергия высокой плотности.

Благодарности: Коллектив авторов выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией физико-химических методов исследования канд. геол.-минерал. наук Бердникову Николаю Викторовичу и младшим научным сотрудникам Крутиковой Валерии Олеговне и Коноваловой Наталье Сергеевне Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук за помощь в проведении спектрального и рентгенофазового анализов образцов.

Для цитирования:

Балахонов Д.И., Николенко С.В., Макаров И.А. Исследование структур боридов вольфрама полученных при плазмохимическом синтезе из минерального вольфрамсодержащего концентрата // Глобальная энергия. 2022. Т. 28, № 3. С. 41–52. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28304>



D.I. Balakhonov^{1,2}, S.N. Nikolenko¹, I.A. Makarov ✉ ²

¹ Khabarovsk Federal Research Center Institute of materials science
of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Khabarovsk, Russia;

² Far Eastern State Transport University,
Khabarovsk, Russia

✉ i.a.makarov@mail.ru

INVESTIGATION OF TUNGSTEN BORIDE STRUCTURES OBTAINED IN PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS FROM A MINERAL TUNGSTEN-CONTAINING CONCENTRATE

Abstract. The article presents an analysis of the results of experiments obtained in the process of plasma-chemical synthesis, in a high-frequency plasma flow, of tungsten borides of the W-B system. A method for producing a mixture based on a multicomponent mineral oxide-containing concentrate of the Far East region and boric acid (H_3BO_3) is described. A schematic diagram of a prototype plasma reactor for the formation of the tungsten boride seed phase in a protective argon medium is presented. The results of the analysis of the chemical and physical properties of tungsten borides of the W-B system obtained under local high-energy exposure to a plasma flow of 10–100 kW/cm² are presented. Tungsten borides were forming from a multicomponent oxide-containing mineral raw material in one technological cycle. The chemical and phase composition of the synthesis products, including compounds of the W-B system, was determined. The methods of X-ray phase and spectral microanalysis, as well as scanning electron microscopy, were used for identification. Some issues of the nature of the processes and properties of the materials obtained during high-temperature plasma synthesis, the morphology of genesis and formation of boride crystals are considered. During laboratory testing of the obtained material samples, the presence of tungsten borides of the W-B system was confirmed and the presence of phase compounds – WB, WB₂ and W₂B was established. The prospects of using plasma technologies for the formation of refractory and wear-resistant compounds based on boron and tungsten have been confirmed.

Keywords: scheelite concentrate, tungsten boride, plasma, plasma-chemical synthesis, high-density energy.

Acknowledgements: The authors express their deep gratitude to the Head of the Laboratory of Physicochemical Research Methods, Ph.D. in Geology and Minerology Berdnikov Nikolay Viktorovich and junior researchers Krutikova Valeriya Olegovna and Konovalova Natalya Sergeevna of the Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences for their help in spectral and X-ray phase analysis of the samples.

Citation:

D.I. Balakhonov, S.N. Nikolenko, I.A. Makarov, Investigation of tungsten boride structures obtained in plasma-chemical synthesis from a mineral tungsten-containing concentrate, *Global Energy*, 28 (03) (2022) 41–52, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28304>

Введение. Одним из направлений материаловедения является разработка современных методов получения жаропрочных, коррозионноустойчивых и износостойких соединений, в том числе на основе вольфрама, титана, циркония и других тугоплавких металлов в соединении с бором, углеродом или азотом. Такое направление продиктовано зависимостью машиностроительной, горно-обогатительной, химической и др. отраслей, от продукции, получаемой из твёрдых сплавов, например карбидов, боридов или нитридов, без которых невозможно представить современное

производство и металлообработку. С целью повышения экологической безопасности региона или месторождения, снижению цены и повышению качества продукции, важным является переход от традиционных методов гидрометаллургического производства компонентов вышеупомянутых соединений из первичного сырья, руд или концентратов к менее энерго- и ресурсозатратным методам. Переработка первичного сырья, содержащего в себе необходимые металлы с применением в циклах переработки кислот или щёлочи влечёт за собой формирование остаточных «хвостов» – отвалов, дальнейшая судьба которых остаётся нерешённой задачей и по сей день.

Важным является поиск решения по взаимодействию и развитию отраслей, производящих и использующих тугоплавкие и износостойкие материалы. Например, для некоторых групп деталей автомобильной или железнодорожной строительной техники (буры, отвалы, коронки и др.) технология получения износостойких и твёрдых покрытий целесообразна из местного сырья по причине возможного дефицита экспортируемых материалов. Особенно остро этот вопрос стоит в последнее десятилетие.

Решением, позволяющим избежать дефицита материалов на основе тугоплавких соединений, является их производство из минерального сырья методами экстрактивной металлургии [1] с применением высокотемпературного синтеза. Инструментом в таком производстве может служить высокочастотная или дуговая плазма, позволяющая при высоких температурах разлагать сложные соединения до более простых. В основе большинства технологий лежит низкотемпературная плазма, генерируемая плазмотроном при ионизации газа [1].

В ранних исследованиях [2, 3] выявлено, что физико-химические свойства материалов, получаемых при высокотемпературном синтезе с использованием плазмы, значительно отличаются и могут регулироваться условиями, задаваемыми на этапе производства. Например, можно регулировать размеры карбидов вольфрама от 1...150 мкм [2], или стехиометрический состав в системе W-C, что очень важно в производстве твёрдых сплавов.

Однако, методы получения боридов тугоплавких металлов, в частности боридов вольфрама, в работах отечественных и зарубежных учёных [4–8] основаны преимущественно на печном синтезе в среде защитного газа или вакуума. Известны способы применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в вакууме [9, 10], где результатом является получение смеси чистого восстановленного металла W и различных фазовых состояний системы W-B. Такую смесь уже не так просто разделить даже с применением химических реагентов.

Контролируемыми параметрами по окончании процесса синтеза тугоплавких соединений на основе вольфрама, являются: размер фракции получаемых частиц (процесс формирования частиц и зародышевой фазы при различной скорости охлаждения), фазовый состав соединений системы W-B, морфологическая структура кристаллов, и химико-физические свойства.

Целью исследований является изучение процессов получения боридов вольфрама системы W-B методом высокотемпературного синтеза в среде электродуговой плазмы из смеси многокомпонентного минерального вольфрамсодержащего концентрата и борсодержащего материала.

Проводимые исследования затрагивают важную проблему производства тугоплавких материалов при эффективном и рациональном использовании рудных концентратов Дальневосточного региона [11, 12].

Методика и материалы

В работе подробно рассмотрен способ получения тугоплавких соединений на основе боридов вольфрама системы W-B, получаемых из шеелитового концентрата с использованием высокотемпературной плазмы в среде инертного газа удельной мощностью плазменного потока 104–105 Вт/см².

При воздействии высокой температуры плазменного потока смесь, состоящая из концентрата и борсодержащего материала претерпевает следующие структурные изменения: быстрый

нагрев, плавление, деструктуризацию на более простые составляющие и возгонку. Смесь в камере реактора синтеза подаётся порционно, с периодичностью 10–15 с.

Источник плазмы состоит из высокочастотного магнетрона и плазмотрона косвенного действия, питающегося от высокочастотного инвертора мощностью 4,5 кВт.

После плавления и возгонки компонентов смеси, воздействие высокой температуры плазмы ослабевает, материал покидает поток плазмы, вследствие чего происходит охлаждение и синтез соединений. В результате последнего структурного преобразования протекают химические реакции с образованием зародышевых фаз боридов вольфрама, вдали от равновесия термодинамической и физической системы. Важно отметить, что все указанные процессы протекают в один технологический цикл в закрытой камере с обратным клапаном для удаления попутных газов из системы.

Температура плазменного потока неоднородна и при удалении от источника плазмы (плазмотрона) резко понижается, с ~9 тыс. К до ~3 тыс. К, и далее до среднего значения температуры в камере синтеза 753...933 К. Средняя температура камеры в присопловой области плазмотрона составляет 1750...2400 К.

Основной гипотезой исследований является предположение о возможности получения соединений системы W-B методом плазмохимического синтеза в потоке низкотемпературной плазмы из минерального оксидосодержащего многокомпонентного концентрата Дальневосточного региона (Лермонтовский ГОК) – шеелита. Таким образом, весь процесс синтеза осложнён наличием попутных химических элементов, входящих в минерал.

Перед проведением эксперимента важно исследовать фазовый и химический состав концентрата, т.к. образцы, полученные с одного месторождения, не однородны и могут отличаться [3]. При этом среднее содержание триоксида вольфрама (WO_3) может варьироваться от 10...80 %. В данных исследованиях использовался шеелитовый концентрат с низким содержанием триоксида вольфрама (табл. 1).

Таблица 1

Состав применяемого шеелитового концентрата

Table 1

The composition of the applied scheelite concentrate

Фазовый состав								
WO_3	CaO	SiO_2	FeO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	MnO
42,34	24,8	12,34	3,72	2,21	9,2	0,78	0,12	0,02
As	P_2O_5	Na_2O	TiO_2	CO_2	SO_3	H_2O^-	H_2O^+	–
0,13	1,9	0,14	0,18	0,11	0,1	0,54	1,37	–

Смесь из минерального концентрата (табл. 1) и борсодержащего материала, например борной кислоты H_3BO_3 , в соотношении 50...90 % Ш (концентрат), 10...50 % В (H_3BO_3), для усреднения состава смешивалась в планетарной мельнице. Получаемая смесь также претерпевала процесс частичной механоактивации. Соотношение компонентов предварительно рассчитывалось исходя из фазового состава концентрата и содержания химических элементов в концентрате и борной кислоте. Изменение концентрации H_3BO_3 в интервале от 10 до 50 процентов в составе смеси выбрано не случайно, и требовалось для оптимизации процесса синтеза. Для формирования смеси на основе вольфрамсодержащего концентрата также можно использовать тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$, но пересчёт содержания компонентов необходимо делать с учётом содержания кислоро-

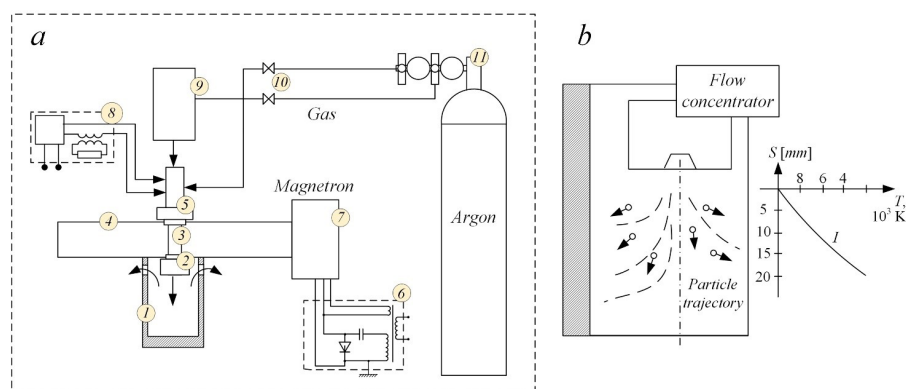


Рис. 1. Схема системы плазмохимического синтеза (а) и зависимость температуры плазменного потока при отдалении от концентратора (b): 1 – камера синтеза и сбора материала; 2 – концентратор; 3 – огнеупорная колба; 4 – волновод; 5 – плазмотрон; 6 – схема инвертора магнетрона; 7 – магнетрон; 8 – схема ВЧ-инвертора; 9 – устройство подачи смеси; 10 – вентиль подачи; 11 – газовое оборудование

Fig. 1. Scheme of the plasma-chemical synthesis system (a) and the dependence of the plasma flow temperature at a distance from the concentrator (b): 1 – chamber for synthesis and collection of material; 2 – concentrator; 3 – refractory flask; 4 – waveguide; 5 – plasma torch; 6 – magnetron inverter circuit; 7 – magnetron; 8 – scheme of the RF inverter; 9 – mixture supply device; 10 – supply valve; 11 – gas equipment

да и натрия в составе. Полученная смесь после перемешивания просушивалась при температуре 90...280 °С (смесь с борной кислотой), или при 90 °С (смесь с тетраборатом натрия).

Способ доставки смеси – напорный (рис. 1). В ёмкость для хранения смеси по отдельному рукаву, сообщённому с газовым редуктором баллона 11, подаётся газ (аргон). Рукав подачи газа в ёмкость со смесью сообщён с системой подачи и дозирования 9 (так же в этой позиции находится ёмкость со смесью). Далее смесь с газом подаётся в плазмотрон 5. Концентратор 2, расположенный после огнеупорной трубки 3, позволяет сконцентрировать разогретую смесь на выходе в присопловой области. Это обусловлено необходимостью фокусировать поток на входе в реактор так, чтобы вся смесь проходила через наиболее разогретую область плазменного потока.

Для фазового и элементного анализа образцов применялся электронный энергодисперсионный спектрометр, входящий в состав сканирующего электронного микроскопа «VEGA 3 LMH», а также рентгеновский дифрактометр.

Результаты и их обсуждение

Общеизвестно, что термическое разложение борной кислоты H_3BO_3 протекает в две основные стадии: при медленном нагревании до температур 107,5 °С с образованием метаборной кислоты HBO_2 и воды и при температуре 150 °С с образованием борного ангидрида B_2O_3 и воды [8]. В свою очередь, в процессе резкого нагрева в потоке плазмы до 3500...5000 К, борная кислота претерпевает такие же изменения, как и при медленном нагреве, но промежуточные преобразования протекают значительно быстрее. Из-за большого объема выделяемого водорода, переходящего в соединение с кислородом, возможны реакции с образованием полимера B_2O_2 и B_2O . При значительном избытке B_2O_3 в среде защитного газа возможно образование элементарного бора и последующего перехода его в B_2O . Вышеупомянутые преобразования также в некоторой степени протекают ещё на стадии сушки и механоактивации смеси Ш+В (при применении H_3BO_3) с образованием борного ангидрида. Подаваемая транспортирующим газом из устройства 9 в плазмотрон 5, а затем в огнеупорную колбу 3 смесь, претерпевает все вышеуказанные преобразования, вплоть до возгонки большей части основного материала смеси.

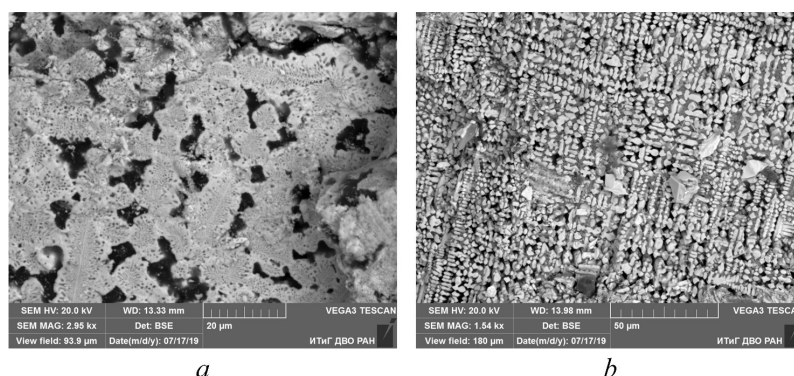


Рис. 2. Результат спектрального анализа образцов, полученных в ходе плазмохимического синтеза на стенках камеры 1 (рис. 1), где: *a* – образец, полученный ближе к концентратору; *b* – образец, полученный дальше от концентратора

Fig. 2. The result of the spectral analysis of the samples obtained during plasma-chemical synthesis on the walls of chamber 1 (Fig. 1), where: *a* – the sample obtained closer to the concentrator; *b* – sample obtained farther from the concentrator

Разогретая до температуры 4...6 тыс. К. в атмосфере инертного газа смесь, подаваемая из блока 9, полностью теряет водород и значительную часть кислорода. Попутные химические элементы, например, Al, Mn, Mg, Ca, P и др., являющиеся по отношению к вольфраму менее тугоплавкими, возгоняются в колбе 3 и под давлением транспортирующего газа выводятся в камеру синтеза 1. Важно отметить, что для ряда соединений процесс синтеза возможен в колбе 3 и концентраторе 2. Однако при длительном воздействии СВЧ излучения от магнетрона 7, температура плазмы в огнеупорной трубке возрастает до ~9 тыс. К, что приводит к частым случаям её разрушения.

В итоге порядка 40 % материала, подаваемого в зону нагрева, теряется в процессе диспергирования и возгонки в виде смеси мелкодисперсных капель и газа.

По окончании термодинамических процессов, в реакторе синтеза формировались наноразмерные и мелкодисперсные частицы, в последующем охлаждённые до температуры окружающей среды (22...28 °С). Полученные образцы представляли из себя легко дробящиеся твёрдые частицы серого цвета. Отдельно были отобраны образцы мелкодисперсных частиц, частично осевших на внутренних поверхностях камеры и наружной поверхности концентратора 2.

Дальнейший анализ продуктов синтеза проводился на основе общепринятых методик, с использованием стандартизированного оборудования (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск). Так, в результате спектрального анализа образцов получены контрастные изображения (рис. 2, *a* и *b*), по результатам которого выявлены твёрдые частицы системы W-B (светлая область), и частицы соединений бора и попутных химических элементов Fe, Si, Ca и др., или их сплавов, входящих преимущественно в состав шлака (тёмная область). При этом соединения системы W-B преобладают над остальными соединениями, входящими в состав шлака. Важно отметить, что материал не претерпевал физических или химических процессов обработки кроме постепенного остывания в камере синтеза.

Результаты спектрального анализа химического состава испытуемых образцов (рис. 2, *a*), полученных из смеси на основе вольфрамсодержащего концентрата с борной кислотой H_3BO_3 , сведены в табл. 2. Химический состав образцов, указанных на рис. 2, *b*, указан в табл. 3.

Из результатов химического анализа образцов, полученных при разной скорости охлаждения, видно, что состав частиц, полученных в отдалении от концентратора (рис. 2, *b*), имеет значительно меньше примесей и остатка в виде шлака. Размер частиц, полученных ближе к концентратору,

достигает 250–1000 нм. В свою очередь частицы, сформированные на значительном отдалении от концентратора, сформировали своего рода скелетную структуру.

Таблица 2

Химический состав образца (рис. 2, а)

Table 2

The chemical composition of the sample (fig. 2, a)

№ спект.	Элементный состав масс. %							
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	Прочие
1	92,99	6,19	0,56	0,23	0,01	–	0,01	0,01
2	91,07	7,44	1,22	0,23	0,02	–	0,01	0,01
3	54,1	14,46	3,32	18,41	6,75	0,18	0,02	2,76
4	92,84	6,13	0,87	0,11	0,01	–	0,02	0,02
5	93,48	5,78	0,56	0,14	0,01	–	0,02	0,01
6	29,7	16,56	2,69	24,34	15,35	0,87	7,34	3,15

Таблица 3

Химический состав образца (рис. 2, б)

Table 3

The chemical composition of the sample (fig. 2, b)

№ спект.	Элементный состав масс. %							
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	Прочие
1	92,66	5,98	1,12	0,21	0,01	–	0,01	0,01
2	93,44	5,89	0,22	0,41	0,02	–	0,01	0,01
3	92,17	7,23	0,32	0,18	0,02	–	0,02	0,06
4	93,9	4,97	0,87	0,21	0,01	–	0,02	0,02
5	92,94	6,21	0,56	0,25	0,01	–	0,02	0,01
6	91,66	6,98	0,69	0,56	0,05	–	0,01	0,05

В результате проведённого химического анализа образцов (рис. 2, б) выявлено содержание вольфрама W до 92,66 масс.% (до 50 ат.%), бора B до 5,98 масс.% (до 50 ат.%). Фазовый состав образца преимущественно представлен боридом WB. Спектрограмма образцов (рис. 2, б) боридов вольфрама системы W-B отдельных спектров представлена на рис. 3. Структура частиц представлена преимущественно дендритной формой кристаллов, формирование лучей происходит от центра (основания) кристалла в противоположных направлениях. В результате высокой скорости охлаждения рост кристаллов от формирования зародышевой фазы быстро замедляется, размер кристаллов варьируется в интервале 250...1000 нм.

Фазовый анализ продуктов синтеза (рис. 2, а) преимущественно представлен фазами WB, W₂B и WB₂. Так в соединении W₂B содержание W до 92,99 масс.% (до 70 ат.%), B до 6,19 масс.% (до 30 ат.%), WB₂ с содержанием W до 91,07 масс.% (до 30 ат.%), B до 7,44 масс.% (до 70 ат.%).

Среднее содержание вольфрама и бора в обоих образцах (рис. 2, а и б) схоже, а фазовый состав отличается. Содержание бора в структурах (рис. 2, а) неравномерно, так как охлаждение материала в присопловой области происходит медленнее, рост кристаллов дендритной структуры протекает дольше, а средний размер структур составляет 5...20 мкм в поперечном сечении.

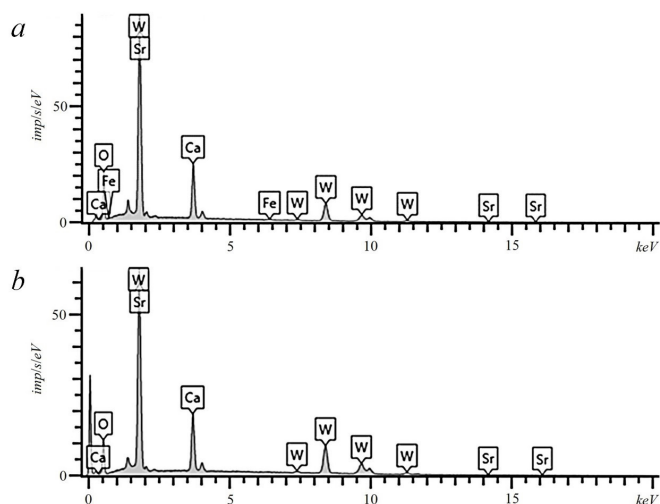


Рис. 3. Спектрограммы образцов системы W-B в продуктах синтеза, где:
a – образец рис. 2, *a*; *b* – образец рис. 2, *b*

Fig. 3. Spectrograms of samples of the W-B system in the synthesis products, where:
a – sample fig. 2, *a*; *b* – sample fig. 2, *b*

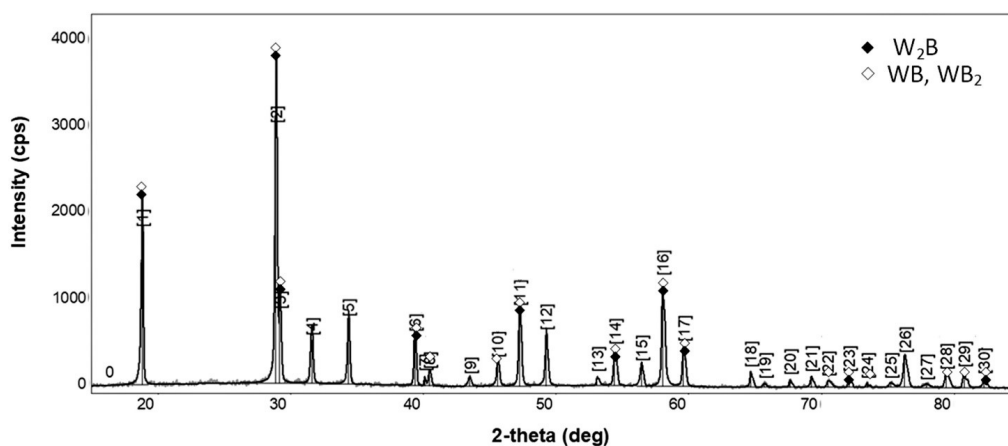


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза с выделенными пиками боридов вольфрама W-B

Fig. 4. X-ray phase analysis of synthesis products with selected peaks of tungsten borides W-B

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов показали наличие фазовых состояний W_2B , WB и WB_2 (рис. 4). Пики, фиксирующие W_2B , WB и WB_2 , отмечены отдельными маркерами.

Исследованные структуры полученных кристаллов боридов вольфрама W-B показывают, что структура кристаллической решётки преимущественно имеет две модификации: кубическую и тетрагональную. Однако возможно наличие кристаллов с гексагональной сингонией [13–15].

Чистота продуктов синтеза, состоящих из боридов системы W-B, предварительно отделённых от шлака, составляет в среднем порядка 99,4 масс.%, а среднее содержание бора 5,98 масс.%.

Заключение

1. Результаты проведённых исследований подтверждают возможность получения боридов вольфрама системы W-B методом плазмохимического синтеза в реакционной камере при удель-

ной мощности потока электродуговой плазмы 10^4 – 10^5 Вт/см². В ходе экспериментов получены бориды вольфрама фаз WB, WB₂, W₂B.

2. Кристаллы боридов вольфрама формируют дендритные структуры, размер которых значительно отличается и зависит от скорости охлаждения. Кристаллы значительно меньше (250...1000 нм) при резком охлаждении до температур 753–933 К (температура стенок), и больше 1...20 мкм в поперечном сечении при медленном остывании (1750...2400 К) в присопловой области.

3. Выявлено, что формирование структур боридов вольфрама в значительной степени зависит от скорости охлаждения и формирования зародышевой фазы WB. Скорость охлаждения частиц у концентратора выше, что приводит к формированию отдельных малоразмерных частиц, состоящих из боридов вольфрама системы W-B.

4. Результаты проведённых исследований доказывают, что плазмохимический синтез боридов вольфрама системы W-B позволяет получать мелкодисперсные кристаллы на стенках камеры, а подобные исследования могут позволить формировать огнеупорные или химически износостойкие покрытия на деталях строительной и горно-обогатительной технике или тиглях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] **Туманов Ю.Н.** Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010. 968 с.

[2] **Balakhonov D. I., Makarov I.A.** Plasma-Chemical Synthesis of Tungsten Carbides from Multicomponent Oxide-Containing Concentrates // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 8. P. 870–876.

[3] **Балахонов Д. И., Макаров И.А.** Разработка способа получения боридов вольфрама методом плазмохимического синтеза // Наука. Технологии. инновации: Сб. научных трудов в 9 ч. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2020. С. 218–221.

[4] **Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Виленская А.В., Федоров С.Н.** Способ получения порошка диборида титана. Пат. 2684381 Российская Федерация, МПК С 01 В 35/04, С 01 О 23/00, В 22 Б 9/18.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». № 2018100505; заявл. 09.01.18; опубл. 08.04.19, Бюл. № 10. 7 с.

[5] **Буякова С.П., Кульков С.Н., Севостьянова И.Н., Савченко Н.Л., Бурлаченко А.Г., Гусев А.Ю., Мировой Ю.А., Пшеничный А.Д.** Способ получения наноразмерного порошка диборида циркония. Пат. 2601340 Российская Федерация, МПК С 01 В 35/04, В 22 F 9/00, В 82 В 3/00.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). № 2015125930/05; заявл. 29.06.15; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. 8 с.: ил.

[6] **Takahiko Kikuchi, Yoshinori Koyama, Yusuke Oysi.** Titanium boride-containing powder, method for producing the same, and method for producing sintered metal. JP6450670B2, Int. C1: В 22 F 1/00, В 22 F 9/04, С 22 С 33/02.; patent holder Nippon Denko Corporation. Application granted 2019-01-09; Publication of JP6450670B2 2019-01-09.

[7] **Tang Zhu Xing, Tan Hui Hui.** Preparation method of tungsten boride powder. CN102285661B, Int. C1: С 01 В 35/04.; patent holder Shandong University of Technology. Application granted 2013-02-13; Publication of CN102285661B 2013-02-13.

[8] **Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А.** Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск: ИД Академиздат, 2018. 156 с.

[9] **Смирнягина Н.Н., Халганова В.М., Дашеев Д.Э., Белоусов А.Н.** СВЧ синтез боридов и карбидов хрома, молибдена и вольфрама и электронно-лучевая наплавка для поверхностного упрочнения легированных углеродистых сталей // Материалы Всероссийской научной конференции с междуна-

родным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, 2018. С. 211–212.

[10] **Долматов О.Ю., Закусилов В.В., Кузнецов М.С., Куприянов В.В., Семёнов А.О., Чурсин С.С.** Способ получения материала, содержащего борид вольфрама. Пат. 2706913 Российская Федерация, МПК С 22 С 29/14, В 22 F 3/23, С 04 В 35/58.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». № 2019122266; заявл. 16.07.2019; опубл. 21.11.2019. Бюл. № 33. 9 с.: ил.

[11] **Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С. Б.** Комплексная переработка ильменитового концентрата // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 657–661.

[12] **Гостищев В.В., Хосен Ри, Шекин А.В., Дзюба Г.С.** Получение металлов и композиционных материалов с использованием минерального сырья Дальнего Востока Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2019. 230 с.

[13] **Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П.** Исследование особенностей микроструктуры монокристаллического бора // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 716–726.

[14] **Ноздрин И.В.** Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома: дисс. на соискание уч. степ. доктора тех. наук: 05.16.06: защищена 11 февраля 2016 г.; утв. 17.02.2016. Красноярск, 2016. 323 с. Библиогр.: С. 260–295.

[15] **Иванов О.К.** Кристаллы: равновесные и неравновесные и причины изменчивости их форм // Уральский геологический журнал, 2016, № 2 (110). С. 3–237.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАЛАХОНОВ Денис Игоревич – старший научный сотрудник лаборатории «Физико-химических основ технологии материалов», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук, канд. техн. наук.

E-mail: karoxar@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1600-6506>

НИКОЛЕНКО Сергей Викторович – главный научный сотрудник лаборатории «Физико-химических основ технологии материалов» института материаловедения ХФИЦ ДВО РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук, д-р техн. наук.

E-mail: nikola1960@mail.ru

МАКАРОВ Иван Александрович – старший преподаватель, Дальневосточный государственный университет путей сообщения, без степени.

E-mail: i.a.makarov@mail.ru

REFERENCES

[1] **Yu.N. Tumanov**, Plazmennyye, vysokochastotnyye, mikrovolnovyye i lazernyye tekhnologii v khimiko-metallurgicheskikh protsessakh. M.: Fizmatlit, 2010. 968 s.

[2] **D.I. Balakhonov, I.A. Makarov**, Plasma-Chemical Synthesis of Tungsten Carbides from Multicomponent Oxide-Containing Concentrates // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 8. P. 870–876.

[3] **D.I. Balakhonov, I.A. Makarov**, Razrabotka sposoba polucheniya boridov volframa metodom plazmoximicheskogo sinteza // Nauka. Tekhnologii. innovatsii: Sb. nauchnykh trudov v 9 ch. Novosibirsk: Izd-vo NG-TU, 2020. S. 218–221.

[4] **V.M. Sizyakov, V.Yu. Bazhin, A.V. Vilenskaya, S.N. Fedorov**, Sposob polucheniya poroshka diborida titana. Pat. 2684381 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S 01 V 35/04, S 01 O 23/00, V 22 B 9/18.; zayavitel i patentoobladatel federalnoye gosudarstvennoye byudzhethnoye obrazovatelnoye uchrezhdeniye vysshogo obrazovaniya «Sankt-Peterburgskiy gornyy universitet». № 2018100505; zayavl. 09.01.18; opubl. 08.04.19, Byul. № 10. 7 s.

[5] **S.P. Buyakova, S.N. Kulkov, I.N. Sevostyanova, N.L. Savchenko, A.G. Burlachenko, A.Yu. Gusev, Yu.A. Mirovoy, A.D. Pshenichnyy**, Sposob polucheniya nanorazmernogo poroshka diborida tsirkoniya. Pat. 2601340 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C 01 B 35/04, B 22 F 9/00, B 82 B 3/00.; zayavitel i patentoobladatel Federalnoye gosudarstvennoye byudzhethnoye uchrezhdeniye nauki Institut fiziki prochnosti i materialovedeniya Sibirskogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk (IFPM SO RAN). № 2015125930/05; zayavl. 29.06.15; opubl. 10.11.2016, Byul. № 31. 8 s.: il.

[6] **Takakhiko Kikuchi, Yoshinori Koyama, Yusuke Oysi**, Titanium boride-containing powder, method for producing the same, and method for producing sintered metal. JP6450670B2, Int. C1: B 22 F 1/00, B 22 F 9/04, C 22 C 33/02.; patent holder Nippon Denko Corporation. Application granted 2019-01-09; Publication of JP6450670B2 2019-01-09.

[7] **Tang Zhu Xing, Tan Hui Hui**, Preparation method of tungsten boride powder. CN102285661B, Int. C1: C 01 B 35/04.; patent holder Shandong University of Technology. Application granted 2013-02-13; Publication of CN102285661B 2013-02-13.

[8] **V.I. Zhuchkov, L.I. Leontyev, A.A. Akberdin**, Primeneniye bora i yego soyedineniy v metallurgii. Novosibirsk: ID Akademizdat, 2018. 156 s.

[9] **N.N. Smirnyagina, V.M. Khaltanova, D.E. Dasheyev, A.N. Belousov**, SVS sintez boridov i karbidov khroma, molibdena i volframa i elektronno-luchevaya naplavka dlya poverkhnostnogo uprochneniya legirovannykh uglerodistykh staley // Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem «III Baykalskiy materialovedcheskiy forum». Ulan-Ude: Buryatskiy nauchnyy tsentr Sibirskogo otdeleniya RAN, 2018. S. 211–212.

[10] **O.Yu. Dolmatov, V.V. Zakusilov, M.S. Kuznetsov, V.V. Kupriyanov, A.O. Semenov, A.O. Chursin**, Sposob polucheniya materiala, sodержashchego borid volframa. Pat. 2706913 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C 22 C 29/14, B 22 F 3/23, C 04 B 35/58.; zayavitel i patentoobladatel federalnoye gosudarstvennoye avtonomnoye obrazovatelnoye uchrezhdeniye vysshogo obrazovaniya «Natsionalnyy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskii universitet». № 2019122266; zayavl. 16.07.2019; opubl. 21.11.2019. Byul. № 33. 9 s.: il.

[11] **P.S. Gordiyenko, Ye.V. Pashnina, S.B. Yarusova**, Kompleksnaya pererabotka ilmenitovogo kontsentrata // Khimicheskaya tekhnologiya. 2019. T. 20. № 14. S. 657–661.

[12] **V.V. Gostishchev, Ri Khosen, A.V. Shchekin, G.S. Dzyuba**, Polucheniye metallov i kompozitsionnykh materialov s ispolzovaniyem mineralnogo syr'ya Dalnego Vostoka Khabarovsk: Izd-vo TOGU, 2019. 230 s.

[13] **A.Ye. Blagov, A.L. Vasilyev, V.P. Dmitriyev**, Issledovaniye osobennostey mikrostruktury monokristallicheskogo bora // Kristallografiya. 2017. T. 62. № 5. S. 716–726.

[14] **I.V. Nozdrin**, Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii plazmometallurgicheskogo proizvodstva nanoporoshkov borida i karbida khroma : diss. na soiskaniye uch. step. doktora tekhn. nauk: 05.16.06: zashchishchena zashchishchena 11 fevralya 2016 g.: utv. 17.02.2016. Krasnoyarsk, 2016. 323 s. Bibliogr.: S. 260–295.

[15] **O.K. Ivanov**, Kristally: ravnovesnyye i neravnovesnyye i prichiny izmenchivosti ikh form // Uralskiy geologicheskii zhurnal, 2016, № 2 (110). S. 3–237.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Denis I. BALAKHONOV – *Khabarovsk Federal Research Center Institute of materials science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.*

E-mail: karoxar@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1600-6506>

Sergej N. NIKOLENKO – *Khabarovsk Federal Research Center Institute of materials science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.*

E-mail: nikola1960@mail.ru

Ivan A. MAKAROV – *Far Eastern State Transport University.*

E-mail: i.a.makarov@mail.ru

Поступила: 04.04.2022; Одобрена: 15.07.2022; Принята: 19.07.2022.

Submitted: 04.04.2022; Approved: 15.07.2022; Accepted: 19.07.2022.