

DOI: 10.18721/JEST.230213

УДК 621.762

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Российская Федерация

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ДИБОРИДА ТИТАНА: ОЦЕНКА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОМИНИРУЮЩИХ ТЕНДЕНЦИЙ И ПЕРСПЕКТИВ

Исследованы и систематизированы сведения о состоянии сырьевой базы и производства диборида титана, его отечественного и мирового рынка. Подтверждено, что российские предприятия обеспечивают сырьевую базу производства диборида титана, реализуемого во всех востребованных технологических вариантах. Установлено, что основными способами получения диборида титана являются карботермический, магниетермический и газофазный. Карбо- и магниетермические способы, включающие восстановление оксидов титана и бора углеродом и магнием, рафинирование продукта, реализуются в различных технологических вариантах и обеспечивают получение диборида титана в виде микро- и нанопорошка. Карбидоборотермический способ не получил технологического развития из-за высокой стоимости применяемого карбида бора. Газофазный способ основан на боридообразовании в условиях плазменного потока, реализуется в непрерывном режиме и обеспечивает производство нанокристаллического диборида титана. Выявлено 10 отечественных и 10 зарубежных фирм, позиционирующих себя в качестве производителей и поставщиков диборида титана. Российские производители предлагают к реализации порошок диборида титана размерного диапазона 40–100 мкм магниетермического способа получения. Стратегически важный нанопорошковый сегмент рынка полностью занят зарубежными поставщиками, среди которых такие компании, как American Elements», «Nanostructured&Amorphous Materials Inc.», «Plasma Chem GmbH», «NEOMAT Co.». Это обуславливает необходимость разработки и развития российской нанотехнологии производства диборида титана.

НАНОПОРОШКИ; ТИТАН; БОР; ДИБОРИД ТИТАНА; КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ; МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ; ГАЗОФАЗНЫЙ СПОСОБ.

Ссылка при цитировании:

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. Современное состояние производства диборида титана: оценка, определение доминирующих тенденций и перспектив // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 2. С. 144–158. DOI: 10.18721/JEST.230213

K.A. Efimova, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva

Siberian state industrial university, Novokuznetsk, Russian Federation

THE CURRENT STATUS OF TITANIUM DIBORIDE PRODUCTION: ASSESSMENT AND DETERMINATION OF THE DOMINANT TRENDS AND PROSPECTS

We have studied and systematized the information about the resource base of the state and the production of titanium diboride, its domestic and global market. It is confirmed that at the moment Russian companies provide the raw material production base of titanium diboride, obtained by all technological options that are in demand. It was found that the main methods of obtaining titanium diboride are carbothermic, magnesiothermic and gas-phase. Carbothermic and magnesiothermic methods include recovering titanium and boron oxides with carbon and magnesium, refining the products; there are various technological options for implementing these methods allowing to obtain titanium diboride in

the form of micro- and nanopowders. The technologies for the carbothermic method are poorly developed since the costly boron carbide has to be used in this case. The gas phase process is based on synthesizing borides in plasma flow in a continuous mode, and allows to produce nanocrystalline titanium diboride. We have revealed 10 Russian and 10 foreign companies actually offering their services as titanium diboride manufacturers and suppliers. Russian manufacturers sell titanium diboride powder in the 40–100 μm size range, obtained by the magnesiothermic method. The strategically important market segment of nanopowders is fully covered by foreign suppliers, including companies such as American Elements, Nanostructured&Amorphous Materials Inc., Plasma Chem GmbH, NEOMAT Co. This necessitates the design and development of a Russian nanotechnology for producing titanium diboride.

NANOPOWDERS, TITANIUM, BORON, TITANIUM DIBORIDE, CARBOTHERMIC METHOD, MAGNESIUM-THERMAL METHOD, GAS-PHASE METHOD

Citation:

K.A. Efimova, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, The current status of titanium diboride production: assessment and determination of the dominant trends and prospects, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (02) (2017) 144–158, DOI: 10.18721/JEST.230213

Введение

В мировой структуре потребления конструкционных материалов на долю сплавов на основе железа приходится 95 %, цветных металлов — 4 %, всех остальных менее 1 %. Однако последняя группа представлена материалами специального назначения, обладающими экстремальными физико-химическими свойствами. Поэтому в этой группе важное место занимают материалы на основе боридов, карбидов, нитридов и их композиций. Среди высокотемпературных и сверхтвердых боридов диборид титана выделяется рядом ценных, практически значимых свойств, что позволяет использовать его для эффективного решения технологических задач современного материаловедения в таких областях, как композиционные конструкционные материалы [1–6], функциональные покрытия [7–11], модифицирование металлов и сплавов [12–17]. В связи с этим изучена и проанализирована научно-техническая литература и осуществлен патентный поиск, охватывающие тематику сырьевой базы, технологических вариантов производства TiB_2 , состояние его мирового и отечественного рынка.

Состояние сырьевой базы

Проведенный анализ, результаты которого подробно описаны ниже, свидетельствует о том, что современное производство диборида титана основано на углеродо-, карбидо- и магниетермическом восстановлении шихт, содержащих оксиды титана и бора, в прямом взаимодействии титана и бора в составе специально подготовленных шихт в неокислительных газовых средах

или вакууме, плазмообработке содержащих титан-бор порошковых шихт или парообразных смесей в условиях высокотемпературных газовых потоков заданного состава при существенно различающихся температурно-временных и аппаратурных условиях. Эти обстоятельства предполагают наличие многокомпонентной и весьма разнообразной сырьевой базы, охватывающей такие сырьевые материалы, как титан, бор, их оксиды и хлориды, углерод в виде сажи и отходов графита, карбид бора. Необходимо оценить их доступность в современных экономических и геополитических условиях. Основная информация о фирмах-производителях, поставляющих материалы, содержащие титан, бор, углерод и магний, и некоторые характеристики этих материалов приведена в табл. 1, 2.

Можно видеть, что российские предприятия обеспечивают сырьевую безопасность производства диборида титана, реализуемого во всех востребованных технологических вариантах.

Российский спрос на пигментный диоксид титана практически полностью удовлетворяется за счет производства его предприятием ООО «Титановые инвестиции» (г. Москва), выпустившем в 2015 году 78 тыс. т при спросе на диоксид титана на российском рынке в течение последних 6-ти лет в пределах 67–83 тыс. т/год [18]. Порошки титана, получаемые восстановлением оксидов металлов гидридом кальция, реализует крупнейший в России производитель металлических порошков (3000 т/год) АО «ПОЛЕМА» [19]. С началом функционирования предприятия ООО «НОРМИН» (г. Боровичи), производящего

Таблица 1

Информация об отечественных производителях востребованного в технологии диборида титана сырья, содержащего титан и бор, и его основные характеристики

Table 1

Information on domestic producers of titanium-boron-containing raw materials in demand for titanium diboride technology and its main characteristics

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпускная цена, \$/кг
[18]	Диоксид титана пигментный, Р-1	ООО «Титановые инвестиции», Россия, г. Москва	ГОСТ 9808-84, изм.	–1	2,5
[19]	Порошок титана, ПТМ	АО «ПОЛЕМА» (Промышленно-металлургический холдинг), Россия, г. Тула	ТУ 14-22-57-92	+40>25 % –40 ост.	70
	Порошок титана, ПТОМ			+40>25 % –40 ост.	67
[20]	Порошок титана, ПТН-8	ООО «НОРМИН», Россия, Новгородская область, г. Боровичи	ТУ 1791-001-11805089-2014	0–45	360
[22]	Тетрахлорид титана, «ОСЧ»	АО «Соликамский магниевый завод», Россия, Пермский край г.Соликамск	ТУ 6-09-2118-77 (изм.)	–*	10
[24]	Бор аморфный, Б99	ИПК ЮМЭКС, Россия, Башкортостан, г.Уфа	ТУ 1-92-154-90 (изм.)	1	450
[25]	Борный ангидрид	АО ГХК «БОР», Россия, г. Дальнегорск	CAS NO 1303-86-2	–	–
[26]	Трихлорид бора	АО «Авиабор», Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск,	CAS № 10294-34-5	–	–
[27]	Карбид бора	ЗАО «Уралинвест», Россия, г.Уфа	ГОСТ 5744-85	80–180 5–20	60,0 100,0

* – нет данных

Таблица 2

Информация об отечественных производителях востребованного в технологии диборида титана сырья, содержащего углерод и магний, и его основные характеристики

Table 2

Information about domestic manufacturers sought after in the technology of titanium diboride carbo — and magnesium-bearing raw materials and its main characteristics

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпускная цена, \$/кг
[32]	Графит измельченный	ООО «ГрафитЭл — Московский электродный завод», Россия, г.Москва	ТУ 48–29–54–84	Мельче 90 менее 10 %; 90–250 менее 80 %; крупнее 250 менее 10 %	0,7
[33]	Графит для производства огнеупорных изделий, ГО-1	ООО «Уралграфит», Россия, Челябинская обл., г.Кыштым	ТУ 5728–001–74206540–2005	Остаток на сите +200 не менее 75 %	0,5
	Графит литейный для металлургического производства, ГЛМ		ТУ 5728–002–74206540–2005	Остаток на сите +160 не более 40 %	0,5
	Графит для производства электроугольных изделий, ЭУТ –1,–2,–3		ГОСТ 10274–79	Остаток на сите +71 не более 5 %; просев через сетку –45 в пределах 75–90 %	0,7
[34]	Сажа	ООО «Омсктехуглерод», Россия, г. Омск	ASTM D1765	0,013–0,12	0,7
[35]	Магний металлический, МПФ-3	ОАО «Соликамский опытно-металлургический завод» Россия, Пермский край г. Соликамск	ГОСТ 6001–79 (изм.)	Мельче 250 мкм	5

микropорошки титана способом плазменной атомизации в инертной среде, значительно снизился дефицит этого востребованного в плазменном и СВС-способах материала [20]. Потребность в микropорошках титана ранее удовлетворялась только за счет импорта, в частности продукции компании «NaBond» (Китай, Шеньчжэнь) [21]. Поставки на российский рынок тетрахлорида титана марки «ОСЧ» в первую очередь обеспечивают АО «Соликамский магниевый завод» и ЗАО «Промхимпермь» [22, 23].

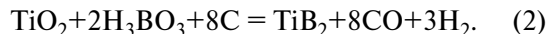
Необходимое борсодержащее сырье (В, В₂O₃, ВCl₃, В₄C) может в полном объеме обеспечиваться российскими производителями, поставляющими на отечественный рынок весьма разнообразную борпродукцию — бор аморфный, борную кислоту, борный ангидрид, борат кальция, карбид бора, что позволяет констатировать элементы конкурентной среды [24–27]. Так, в последние годы шесть компаний активно осваивают производство карбида бора и продвигают его на отечественном рынке [24, 27, 28–31]. Среди них: ООО «Литпром» (г. Москва), ООО «Бифорс» (г. Тверь), ЗАО «Велт» (г. Дзержинск), ИПК «ЮМЭКС», ООО «Нигматэк», НПФ «Уралинвест» (г. Уфа).

Материалы-восстановители для карбо- и магнетермического способов получения диборида титана представлены на российском рынке достаточно широко и разнообразно (см. табл. 2) [32–35].

Таким образом, состояние отечественной сырьевой базы производства диборида титана можно характеризовать как стабильное, обеспечивающее решение практически всех поставленных временем технологических задач. Эта база дает возможность дальнейшего исследования и развития плазменного способа получения диборида титана в наносостоянии в различных технологических вариантах: (TiO₂+В+C_nH_m), (Ti+В+H₂), (TiCl₄+В+H₂) и др.

Анализ технологических вариантов производства диборида титана

Карботермический способ. В основе способа — совокупность физико-химических взаимодействий, описываемых следующими суммарными реакциями:



В научно-технической литературе содержатся сведения о реализации этого способа в четырех технологических вариантах, описанных ниже.

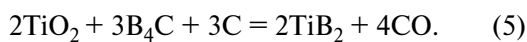
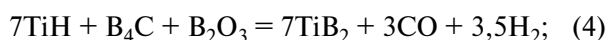
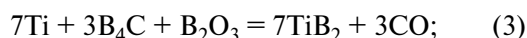
Печное карботермическое восстановление оксида титана и бора с использованием компактированной шихты. В работе [36] предложен технологический вариант получения в трубчатой электропечи диборида из шихты, содержащей порошки TiO₂, В₂O₃ и С, смешанные в соотношении 1:2:5 в планетарной мельнице в течение 2 ч и подвергнутой грануляции, сушке, термообработке при температуре 1773 К в течение 1 ч. Для удаления избытка оксида бора продукты восстановления выдерживались в метаноле в течение 12 ч. Средний размер частиц TiB₂ составил 80 нм. При использовании шихты с меньшим избытком В₂O₃ (соотношение TiO₂: В₂O₃:С = =1:1,3:5), термообработке ее при температуре 2273 К возможно получение диборида титана, содержащего, %: Ti — 69,20; В — 29,6; С — 0,5 [37].

Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора с использованием компактированной шихты в вакууме. Для реализации этого варианта [38, 39] титан и борсодержащие реагенты, взятые в стехиометрическом количестве, смешиваются с углеродистым материалом, взятом в 5–20 %-ном избытке. После смешивания шихта гранулируется, сушится и термообработывается при температуре 1773–2073 К в электрической печи в вакууме, составляющем 1,33 Па. Применение вакуума повышает степень превращения оксидного сырья в диборид и предотвращает его окисление и азотирование.

Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора из механоактивированной шихты. Получение диборида титана по этому варианту предполагает использование высокодисперсных, тщательно перемешанных исходных порошковых компонентов TiO₂ (<0,3 мкм), В₂O₃ (<50 мкм) и графита (<10 мкм), смесь из которых длительное время (до 100 ч) обрабатывают в мельнице [40]. При использовании такой шихты возможно получение диборида титана при температуре 1473 К с выходом около 90 % с размером частиц порядка 1 мкм. Такой вариант требует длительной механоактивации шихты и не исключает возможность загрязнения ее продуктами «намола» вещества корпуса мельницы и мелющих тел.

Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора из высокодисперсной шихты. В работе¹ описан вариант получения диборида титана, для которого исходную порошковую шихту готовят в виде однородной, высокодисперсной смеси порошков-источников титана (диоксид титана TiO_2 крупностью 0,2–0,3 мкм) и восстановителя-углерода (сажа крупностью менее 0,05 мкм) с последующим добавлением в шихту раствора борной кислоты (H_3BO_3) в требуемом количестве и затем выпариванием при температуре 430–470 К до полного удаления связанной воды. В результате борный ангидрид образуется в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных в объеме порошковой шихты. При термообработке шихты при температуре 1473 К в течение 4 ч продукты восстановления содержат 95 % TiB_2 , образующегося в виде порошка крупностью ≤ 4 мкм.

Карбидоборный способ. Может быть реализован в соответствии со следующими реакциями:



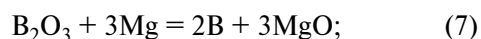
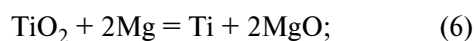
В реакциях (3) и (4) V_2O_3 вводится в состав шихты для предотвращения загрязнения продуктов реакции свободным углеродом.

В работе [41] описан способ получения диборида титана из шихты, содержащей прокаленный TiO_2 , тонкодисперсный карбид бора и малозольную ламповую сажу. Он включает брикетирование шихты под давлением 50–100 кПа и ее термическую обработку в вакуумной электропечи при остаточном давлении 1,3–2,5 Па, температуре 1923–2023 К в течение 2–3 ч. Способ обеспечивает получение диборида, содержащего (0,01–0,03) % свободного углерода.

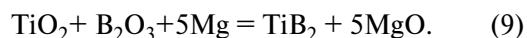
¹ Патент 2498880 РФ, МПК С04В35/58. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера/ В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринавичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет. 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опублик. 20.11.2013. 8 с.

В работе [42] предложен способ получения диборида титана из шихты, содержащей диоксид титана, карбид бора и нановолокнистый углерод — продукт каталитического пиролиза метана, при ее термообработке при температуре 1823–2073 К в течение 0,5 ч в тигле из стеклоуглерода индукционной печи. Способ обеспечивает получение микропорошка диборида высокой чистоты.

Магнетермический способ предполагает использование в качестве восстановителя оксидной части шихты металлического магния, что обуславливает развитие и протекание следующих реакций:



в связи с чем процесс может быть описан суммарной реакцией вида



Магнетермическое восстановление оксидов титана и бора с использованием компактированной шихты. В работе [43] для получения диборида при подготовке шихты диоксид титана и борную кислоту перемешивали и обезвоживали в огнеупорном тигле при температуре 1073 К, растирали, просеивали и перемешивали с порошком магния, взятом в стехиометрическом количестве, подготовленную шихту брикетировали и термообработывали при температуре 1673 К в атмосфере аргона в стальном реакторе. Продукты реакции, представляющие смесь диборида и оксида магния, растирали, просеивали и обрабатывали концентрированной соляной кислотой при кипячении для растворения оксида магния, а осадок диборида отфильтровывали, просеивали и сушили. Способ обеспечивает получение диборида химического состава, %, Ti — 69,5, B — 30 при стехиометрическом соотношении Ti:B в TiB_2 68,9:31,1; выход диборида — 70 %. Для рафинирования от остаточного магния предлагается вакуумтермическая обработка при температуре 1873–1973 К в течение 1 ч.

Внепечное магнетермическое восстановление оксидов титана и бора из механоактивированной шихты. В работе [44] предложен способ получения диборида, отличающийся тем, что

порошки TiO_2 , B_2O_3 , Mg предварительно механически активируют, далее гомогенизируют, инициируют воспламенение реакционной смеси, охлаждают продукты реакции, выщелачивают MgO разбавленным раствором соляной кислоты, диборид отфильтровывают, прокаливают и сушат. Способ обеспечивает 81 %-й выход TiB_2 и получение его в нанокристаллическом состоянии с размерным диапазоном частиц 50–100 нм.

СВС-способ. В основе способа — реакция (8), инициируемая в режиме безгазового химического горения в неокислительной среде; может проводиться в присутствии третьего компонента — «растворителя», в расплаве которого возможно формирование монокристаллического диборида.

В работе² предложен способ получения диборида, включающий: приготовление шихты, содержащей титан и бор, из порошков титана марки ПТМ и кристаллического бора марки «Б», взятых в соотношении 69:31; подсушивание ее при температуре 353–373 К; формирование из нее таблеток размером $18/8 \times 1$ с относительной плотностью 0,6; заполнение (заряд) ими реакционной камеры; вакуумирование камеры до остаточного давления 0,005 МПа; воспламенение шихты электроспиралью; синтез продолжительностью 5 секунд; охлаждение продуктов синтеза продувкой азотом с расходом 0,1 кг/с через сквозные каналы, сохранившиеся в заряде после синтеза. Содержание диборида в продуктах синтеза составляет 97,1–97,8 % и может быть повышено при охлаждении инертным газом.

В работе³ предложен способ получения порошка диборида повышенной дисперсности путем проведения синтеза в режиме горения

² Патент 2091312 РФ, МПК С22С1/05. Способ получения тугоплавких неорганических соединений и устройство для его осуществления / В.Д. Жигарев; Государственный научный центр РФ Центральный научно-исследовательский институт химии и механики. 96104305/25, заявл. 05.03.1996, опубл. 27.09.1997. 1 с.

³ Патент 2087262 РФ, МПК С01В35/04. Способ получения тонкодисперсного монокристаллического порошка диборида металла / В.Б. Балашов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, И.Р. Назыров; Томский филиал института структурной макрокинетики РАН. 95119662/02, заявл. 17.11.1995, опубл. 20.08.1997. 2 с.

с формированием монокристаллов диборида в расплаве третьего компонента. Для этого готовят исходную смесь из порошков титана марки ПТМ крупностью менее 50 мкм и бора аморфного черного. В нее вводят фторид калия марки «хч» при мольном соотношении исходных компонентов $Ti:B:KF = 1,0:2,0:0,92$. Полученную смесь брикетируют, помещают в реактор СВС и локально инициируют волну горения. Процесс синтеза проводят под давлением 1 МПа в аргоне. После окончания синтеза и остывания полученный продукт извлекают и отмывают в дистиллированной воде. Размер частиц порошка диборида титана составляет менее 1,0 мкм, а доля частиц наноразмерного уровня (менее 0,1 мкм) составляет 87 %.

Газофазный способ включает: перевод порошкообразных и жидких исходных веществ, содержащих титан и бор, в газообразное состояние путем испарения; пиролиз; восстановления, формирование реакционной смеси заданного состава, газофазную и гетерофазную диффузию ее компонентов в реакционной зоне; химическое взаимодействие между ними; зародышеобразование и рост кристаллов диборида титана; отвод с газовой фазой побочных продуктов боридообразования.

В работе [45] описан еще один способ получения диборида титана: взаимодействие хлоридов титана и бора, осуществляемое в паровой фазе в присутствии водорода. Пары хлоридов смешиваются в реакционной зоне с нагретым в плазменной горелке водородом. Частицы борида титана, образующиеся непосредственно в газовой фазе, вместе с газовым потоком выводятся из реакционной зоны, охлаждаются при закалке и осаждаются в электрофильтре. Процесс обеспечивает эффективное смешение исходных реагентов с подогретым водородом и высокоскоростное охлаждение частиц готового диборида титана. Удельная поверхность порошка диборида титана составляет 3–25 м²/г, размер частиц — 0,08–0,6 мкм, содержание примесей не превышает 0,5 %.

В работе [46] предложен лабораторный вариант синтеза диборида титана в трехструйном прямоточном плазменном реакторе с использованием в качестве плазмообразующего газа азота технической чистоты, сырья TiO_2 и В. Для генерации плазменного потока используют три

электродуговых плазмотрона ЭДП–104А. Смесь порошков диоксида титана и бора вводят совместно с газообразным углеводородом в предварительно нагретый до 5273 К поток азот, процесс борирования ведут при температуре 2073–2773 К с последующим охлаждением продукта со скоростью 10^4 – 10^5 град/с. Способ обеспечивает получение диборида титана в виде нанопорошков крупностью 40–70 нм.

В работе⁴ описано получение субмикронных порошков диборида титана в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе при взаимодействии в потоке «азот — теплоноситель (аргон)» смеси паров хлоридов титана и бора, в которую вводятся пары натрия. Температура в реакторе поддерживается ниже 1473 К. Образовавшиеся субмикронные частицы TiB_2 вместе с непрореагировавшим сырьем выводятся из реакционной зоны потоком аргона, чтобы предотвращать самопроизвольное их укрупнение. Диборид титана подвергают рафинированию. Размер частиц диборида титана составляет не более 0,1 мкм.

В работе⁵ описан способ получения нанодисперсного порошка диборида титана. Порошки бора (бор аморфный с размером частиц 1–100 мкм) и смеси титана (порошок титана с размером частиц 1–100 мкм) с бором послойно насыпаются на кварцевую пластинку и уплотняются придавливанием. Затем на смесь порошков в атмосфере технического азота (чистота 99 %) воздействуют импульсным микроволновым разрядом мощностью 50–500 кВт и длительностью импульса 10^{-4} – 10^{-1} с, генерируемым гиротроном. При протекании иницированного разряда температура вблизи поверхности смеси порошков достигает 5000 К и достаточна для их испарения с образованием

⁴ Patent № 3,244,482 USA. Ultrafine titanium boride / Culbertson James B, Headlee Lamprey, Ripley Robert L., publ. 5.04.1966 2 p.

⁵ Патент 2523471 РФ, МПК C01B35/04. Способ получения нанодисперсных порошков нитрида бора и диборида титана / Г.М. Батанов, Л.В. Колик, Н.К. Харчев, А.Е. Петров, К.А. Сарксян, Н.Н. Скворцова, В.Д. Борзосеков, Д.В. Малахов, Е.М. Кончечков, В.Д. Степахин, И.А. Косский, И.А. Щербаков; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН). 2013102266/05, заявл. 18.01.2013, опублик. 20.07.2014. 8 с.

продуктов плазмохимических реакций. Синтез диборида титана происходит в реакционной зоне с осаждением продуктов реакции на стенках кварцевого цилиндра. Продукты взаимодействия содержат TiB_2 , BN, Ti, B_2O_3 и представлены сфероподобными агломератами микронных размеров, образованными наночастицами TiB_2 .

В работе⁶ описано получение нанодисперсного порошка диборида титана из хлоридов титана и бора, вводимых в реактор в плазменный поток водорода. Полученная реакционная смесь формирует диборид при температуре 1273–3773 К. Диборид титана может быть получен с содержанием кислорода и хлора менее 0,25.

Отечественный и мировой рынок диборида титана и его сегментация

Анализ отечественного и мирового рынка диборида титана выявил 20 фирм, позиционирующих себя в качестве его производителей и поставщиков. Среди них — 10 отечественных и 10 зарубежных, реализующих следующие технологические способы производства диборида титана: магнетермический (6 фирм), карботермический (5), плазменный (5), СВЧ (3), механоактивацию (1). 12 фирм предлагают к реализации диборид титана в виде порошка традиционной для порошковой металлургии гранулометрии 40–100 мкм, охватывающей композиционные конструкционные материалы, напыленные и наплавленные защитные покрытия с ценовым диапазоном 500–800 \$/кг. Два производителя заявляют к реализации микропорошки диборида титана размерного диапазона 2,5–8 мкм стоимостью 800–1000 \$/кг, еще шесть фирм предлагают к реализации нанокристаллический диборид титана (10–100 нм), стоимостью 2000–3500\$/кг, рекомендуемый к применению для наномодифицирования металлов и сплавов. Основные сведения о производителях диборида титана приведены в табл. 3.

Российские производители предлагают к реализации в основном диборид титана магнетермического способа получения в виде порошка

⁶ Patent № 4,353,885 USA. Titanium diboride article and method for preparing same/ Howard H. Hoekje, publ/12.10.1982 33p.

Таблица 3

Основные сведения о производителях диборида титана

Table 3

Basic information on manufacturers of titanium diboride

Технология/крупность/ отпускная цена	Фирма/статус
Магниетермический способ/ 40–100 мкм/ 500–800 \$/кг	<p>Россия: ООО «Уралхиминвест» Уфа/ Поставщик; ИПК «ЮМЭКС» Уфа/ Производитель; БХП «ЮГРЕАКТИВ» Ростов-на-Дону/ Дистрибьютор компании «АТОТЕСН» (ФРГ); УНИХИМСОЗ Екатеринбург/ Производитель; ООО «Универхим» Челябинск/ Поставщик; Компания «Кондор». Москва, Санкт-Петербург/ Поставщик</p>
Карботермический способ/ –44 мкм*, 40–100 мкм/ 500–800 \$/кг	<p>Россия: ООО «Дефендер» Москва/ Поставщик; ООО «СибМеталлТорг» Новосибирск/ Поставщик; Украина: ООО НПП «Разработка и внедрение новых материалов» Киев/ Производитель; США: «NOAN Technologies Corporation»* Сан-Антонио/ Производитель; «GoodFellow» Кораополис/ Дистрибьютор</p>
СВС-способ/ 2,5–8 мкм, 40–100 мкм**/ 800–1000 \$/кг	<p>Россия: НПФ «Плазмацентр»** Санкт-Петербург/ Поставщик Китай: «Ningxia Machinery Research Institute» (Co., Ltd.) Нинся-Хуэйский автономный район/ Производитель; Германия: «H.C.Stark Co» Карлсруэ/Производитель</p>
Газофазный способ/ 20–100 нм/ 2000–3500 \$/кг	<p>США: «US Research Nanomaterials Inc» Хьюстон/ Производитель; «American Elements» (Лос-Анджелес)/ Производитель; «Nanostructured Amorphous Materials, Inc.» Хьюстон/ Производитель Германия: «PlasmaChem GmbH» Берлин/ Производитель Латвия: «NEOMAT Co» Саласпилс/ Производитель</p>
Механоактивация/ 10–100 нм/ 700–900 \$/кг	<p>Россия: НПФ «Нанопорошковые технологии» Новосибирск/ Производитель</p>

традиционного размерного диапазона 40–100 мкм. Нанокристаллический диборид титана в России не производят вообще, а технологические возможности заявленного в НПФ «Нанопорошковые технологии» способа механоактивации ограничиваются препаративно-исследовательскими объемами поставки. Это предполагает необходимость нанотехнологического подхода в определении приоритетных направлений развития технологии диборида титана.

Обсуждение результатов анализа

Проведенный анализ научно-технологической литературы свидетельствует о том, что базовыми способами получения диборида титана являются карботермический, магнетермический и газофазный.

Карботермический способ включает печное углеродотермическое восстановление оксидов титана и бора, реализуемое в диапазоне температур 1473–2273 К, в следующих вариантах: с использованием компактированной шихты в формирующейся при восстановлении газовой среде и в вакууме, из высокодисперсной и механоактивированной шихты. Как правило, диборид титана подвергается химическому обогащению и может быть получен в виде порошка достаточно широкого размерного диапазона: от нано- до микроуровня. Близкий по физико-химической сущности к карботермическому карбидобортермический способ не получил существенного технологического развития, возможно, из-за необходимости применения высокостойкого карбида бора, ранее практически не производимого в России.

Магнетермический способ включает, как правило, внепечное магнетермическое восстановление оксидов титана и бора и химическое рафинирование диборида для удаления свободного магния выщелачиванием соляной кислотой, реализуемое с использованием компактированной шихты и механоактивированной шихты. Способ обеспечивает получение диборида титана нано- и микропорошкового уровня.

СВС-способ получения диборида титана самостоятельного технологического развития не получил, но может быть весьма перспективен в дальнейшем для производства керамических материалов, содержащих диборид, для приме-

нения их в качестве многокомпонентных катодов — мишеней для магнетронного распыления с целью формирования практически на любых материалах защитных покрытий, противостоящих единовременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различных видов износа. В работе [47] описан успешный опыт получения керамических материалов на основе боридов титана и хрома способом СВС-компактирования.

Механоактивация диборида титана как способ перевода его в наносостояние обычно реализуется в высокоэнергетических мельницах; в настоящее и ближайшее время по своему техническому развитию и производительности он будет соответствовать лабораторному уровню.

Газофазный способ получения диборида титана, включающий проведение процесса боридообразования в условиях плазменного потока, — пока единственный известный вариант перехода от периодических процессов к непрерывному. Это несомненное технологическое преимущество дополняется возможностью производства диборида в нанокристаллическом состоянии. Нанокристаллический диборид титана занимает устойчивую позицию в нанопродукции, предлагаемой такими известными поставщиками наноматериалов, как «American Elements», «Nanostructured&Amorphous Materials Inc.», «Plasma Chem GmbH», «NEOMAT Co.» [48–51]. Информация, представляемая этими предприятиями, не содержит подробных сведений о технологии получения диборида. Но анализ заявляемых ими характеристик диборида — содержание TiB_2 , наноуровень и методы его определения, отпускная цена — указывает на двухстадийный процесс, включающий плазменный синтез и рафинирование полученных диборидсодержащих продуктов. Достигнутые этими производителями показатели позволяют рассматривать плазменный вариант как наиболее перспективный для получения нанокристаллического диборида титана.

Анализ отечественного и мирового рынка диборида титана свидетельствуют о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку диборида титана для конструкционной керамики, функциональных покрытий, решения высокотехнологических исследовательских

и прикладных задач. Диборид титана, заявляемый к поставкам фирмами-производителями, существенно отличается по химическому составу, дисперсности, отпускным ценам и объемам поставки. При этом стратегически важный нанопорошковый сегмент рынка полностью занят зарубежными поставщиками [52]. Это позволя-

ет считать приоритетной задачей разработку и развитие российской нанотехнологии производства диборида титана.

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрин И.В., Руднева В.В., Галевский Г.В. Особенности свойств композиционного материала никель-нанодисперсный диборид хрома // Заготовительное производство в машиностроении. 2011. № 9. С. 46–48.
2. White R.M., Kunkle J.M., Haines C., Dickey E.C. Plasma processing of B_4C TiB₂ eutectic composite powders // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. Issue 7. P. 2050–2053.
3. Sadeghian Z., Lotfi B., Enayati M.H., Beiss P. Development of Al–TiB₂ nanostructured composite using mechanical alloying, spark plasma sintering and hot extrusion // Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition. 2010. Vol. 2. Code 105571.
4. Efimova K.A., Galevskiy G.V., Rudneva V.V. Synthesis and properties of nanoscale titanium boride // IOP conf. Series: materials science and engineering. 91 (2015) 012002 DOI:10.1088/1757–899x/91/1/012002.
5. Kohzaki M. Production of TiB₂ based Ti-B-C coated tools for cutting titanium alloy // 26th Annual Meeting of the American Society for Precision Engineering. 2011. Vol. 52. P. 377–380.
6. Sadeghian Z., Enayati M.H., Beiss P. In situ production of Al–TiB₂ nanocomposite by double-step mechanical alloying // Journal of Materials Science. 2009. Vol. 44, Issue 10. P. 2566–2572.
7. Serlire M., Oye H.A. Cathodes in Aluminum Electrolysis. Dusseldorf: Aluminum Verlag, 2010. 698 p.
8. Naixiang F., Xiquan Q., Jianping P., Xueliang D., Jianguo W. Electrolysis test of 1350A drained cathode reduction cell with TiB₂-coated cathode // TMS Light Metals. Vol. 2006. P. 505–509.
9. Ефимова К.А., Алексеева Т.И., Галевский Г.В. Производство диборида титана компонента защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общ. редакцией М.В. Темлянцева. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. Вып. 19. Ч. II. Технические науки. С. 185–188.
10. Ефимова К.А., Галевский Г.В., Руднева В.В., Алексеева Т.И. Разработка технологии плазменного синтеза нанопорошка диборида титана компонента функциональных композиционных покрытий // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. СибГИУ. Москва-Новокузнецк, 2015. Вып. 35. С. 112–119.
11. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы. М.: Флинта-Наука, 2004. 277 с.
12. Галевский Г.В., Руднева В.В., Ефимова К.А. Модифицирование электроосажденного никеля диборидом титана // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: материалы VI Международ. науч.-практ. конф. (Томск, 2015). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. С. 86–90.
13. Efimova K.A., Galevsky G.V., Rudneva V.V., Kozzyrev N.A., Orshanskaya E.G. Nickel and titanium nanoboride composite coating // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 91 (2015) 012001. DOI:10.1088/1757–899X/91/1/012001
14. Галевский Г.В., Руднева В.В., Ноздрин И.В., Галевский С.Г., Ефимова К.А. Защитные металломатричные покрытия с нанокomпонентами // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. СибГИУ. Москва-Новокузнецк, 2016. Вып. 36. С. 124–136.
15. Galevsky G.V., Rudneva V.V., Galevskiy S.G., Pyashchenko D.P., Kartsev D.S. Nanosized borides and carbides for electroplating. Metal-matrix coatings: specifications, performance evaluation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 125 (2016) 012032. DOI:10.1088/1757–899X/125/1/012032
16. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель нанокarbonитрид хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. XXII. № 2. С. 51–57.

17. **Руднева В.В.** Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологий. М.: Флинта-Наука, 2008. 387 с.
18. Vestkhimprom [электронный ресурс] URL: <http://vestkhimprom.ru/tag/%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4%20%D1%82%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B0> (дата обращения 30.11.2016).
19. Polema [электронный ресурс] URL: [<http://www.polema.net/>] (дата обращения 30.11.2016).
20. Normin [электронный ресурс] URL: [<http://normin.ru/>] (дата обращения 30.11.2016).
21. NaBond [электронный ресурс] URL: <http://www.nabond.com/> (дата обращения 30.11.2016).
22. СМЗ [электронный ресурс] URL: http://www.smw.ru/product/redm/titan/tetrahlorid_titana.pdf (дата обращения 30.11.2016).
23. Promchim [электронный ресурс] URL: <http://promchim.com/gus/catalog/8/> (дата обращения 30.11.2016).
24. ЮМЭКС [электронный ресурс] URL: [<http://www.umeks.ru/>] (дата обращения 30.11.2016).
25. БОР [электронный ресурс] URL: [<http://www.russianbor.com/ru/>] (дата обращения 30.11.2016).
26. Авиабор [электронный ресурс] URL: [<http://www.aviabor.ru/>] (дата обращения 30.11.2016).
27. Уралинвест [электронный ресурс] URL: [<http://www.ufa-uralinvest.ru/index.php>] (дата обращения 30.11.2016).
28. Литпром [электронный ресурс] URL: [<https://www.litpromabrasiv.ru/>] (дата обращения 01.12.2016).
29. БИФОРС [электронный ресурс] URL: [<http://www.ekzivent.ru/>] (дата обращения 01.12.2016).
30. ВЕЛТ [электронный ресурс] URL: [<http://www.zaovelt.ru/>] (дата обращения 01.12.2016).
31. НИГМАТЭК [электронный ресурс] URL: [<http://www.nigma-tek.ru/>] (дата обращения 01.12.2016).
32. ГрафитЭл [электронный ресурс] URL: [<http://www.graphitel.ru/>] (дата обращения 01.12.2016).
33. Урал-графит [электронный ресурс] URL: [<http://www.uralgrafit.narod.ru/index.htm>] (дата обращения 01.12.2016).
34. Омсктех-углерод [электронный ресурс] URL: [<http://www.omskcarbongroup.com/>] (дата обращения 01.12.2016).
35. СОМЗ [электронный ресурс] URL: [<http://somz.org/>] (дата обращения 01.12.2016).
36. **Kang S.H., Kim D.J.** Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction // J. of the European Ceramic Society. 2007, Vol. 27. P.715–718.
37. **Панов В.С.** Тугоплавкие металлы IV–VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения : Учеб. пособие. М.: Учеба, 2006. 62 с.
38. **Patent 2,957,754 USA.** Method of making metalborides / Kenneth C. Nicholson; publ. 25.10.1960. 3 p.
39. **Patent 4,544,524 USA.** Process for manufacturing solid cathode / Tiberiu Mizrah, Matthias Hoffmann, Peter Käser; publ. 1.10.1985. 4 p.
40. **Welham N.J.** Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB₂ // Metallurgical and materials transactions. 2000. Vol. 31. № 1. P. 283–289.
41. **Самсонов Г.В. [и др.]**. Бор, его соединения и сплавы. Киев : Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
42. **Крутский Ю.Л., Антонова Е.В., Баннов А.Г., Фролова И.С.** Изучение процесса синтеза диборида титана с использованием нановолокнистого углерода // Актуальные проблемы в машиностроении = Actual problems in machine building: материалы I международного науч.-практ. конф., Новосибирск, 26 марта 2014 г. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. С. 453–458.
43. **Самсонов Г.В., Перминов В.П.** Магнетермия. М.: Изд-во «Металлургия», 1971. 176 с.
44. **Ricceri R., Matteazzi P.** A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis // Materials science and engineering A. Vol. 379. 2004. P. 341–346.
45. **Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.** Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgia, Челябинское отделение, 1991. 368 с.
46. **Сабуров В.П. [и др.]**. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 344 с.
47. **Самсонов Г.В., Виницкий И.М.** Тугоплавкие соединения: Справочник 2-е изд. перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1976. 560 с.
48. AMERICAN ELEMENTS [электронный ресурс] URL: [<https://www.americanelements.com/>] (дата обращения 05.12.2016).
49. NanoAmor. [электронный ресурс] URL: [www.nanoamor.com] (дата обращения 05.12.2016).
50. Plasma Chem [электронный ресурс] URL: [<http://www.plasmachem.com>] (дата обращения 05.12.2016).
51. Neomat Nano Powders [электронный ресурс] URL: [www.neomat.lv] (дата обращения 05.12.2016).
52. Маркетинговое исследование рынка нанопорошков [электронный ресурс] URL: [http://www.fimip.ru/shared/projects/1319/PRJ001319_1.pdf] (дата обращения 06.12.2016).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЕФИМОВА Ксения Александровна — аспирант Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.. E-mail: efimovaksenia@mail.ru

ГАЛЕВСКИЙ Геннадий Владиславович — доктор технических наук заведующий кафедрой Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.. E-mail: kafcmet@sibsui.ru

РУДНЕВА Виктория Владимировна — доктор технических наук профессор Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.. E-mail: kafcmet@mail.ru

REFERENCES

1. **Nozdrin I.V., Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Osobennosti svoystv kompozitsionnogo materiala nikel-nanodispersnyy diborid. *Zagotovitelnoye proizvodstvo v mashinostroyenii*. 2011. № 9. S. 46–48.
2. **White R.M., Kunkle J.M., Haines C., Dickey E.C.** Plasma processing of B4C–TiB₂ eutectic composite powders [Plazmennaja obrabotka B4C–TiB₂ jevtekticheskoy kompozitsionnykh poroshkov]. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 96, Issue 7, July 2013, P. 2050–2053.
3. **Sadeghian, Z., Lotfi B., Enayati M.H., Beiss P.** Development of Al–TiB₂ nanostructured composite using mechanical alloying, spark plasma sintering and hot extrusion [Razrabotka Al–TiB₂ nanostrukturirovannogo kompozitsionnogo materiala s ispol'zovaniem mekhanicheskogo splavleniya, iskra plazmy spekanija i gorjachego pressovaniya]. *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition*. 2010. Vol. 2. Code 105571.
4. **Efimova K.A., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Synthesis and properties of nanoscale titanium boride [sintez i svoystva nanorazmernogo diborida titana]. *IOP conf. Series: materials science and engineering*. 91 (2015) 012002. DOI:10.1088/1757–899x/91/1/012002
5. **Kohzaki M.** Production of TiB₂ based Ti–B–C coated tools for cutting titanium alloy [Proizvodstvo TiB₂ na osnove Ti–B–C s pokrytiem dlja rezki titanovogo splava]. *26th Annual Meeting of the American Society for Precision Engineering*. Vol. 52. 2011. P. 377–380.
6. **Sadeghian Z., Enayati M.H., Beiss P.** In situ production of Al–TiB₂ nanocomposite by double-step mechanical alloying [proizvodstvo Al–TiB₂ nanokompozita putem dvuhshagovogo mekhanicheskogo splavleniya]. *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. Issue 10. P. 2566–2572.
7. **Serlire M., Oye H.A.** Cathodes in Aluminum Electrolysis [katody aljuminievogo proizvodstva]. Dusseldorf: Aluminum Verlag, 2010. 698 p.
8. **Naixiang F., Xiquan Q., Jianping P., Xueliang D., Jianguo W.** Electrolysis test of 1350A drained cathode reduction cell with TiB₂-coated cathode [Ispytanie jelektroliza 1350A drenazhnogo katoda i katoda s pokrytiem TiB₂]. *TMS Light Metals*. Vol. 2006. P. 505–509.
9. **Yefimova K.A., Alekseyeva T.I., Galevskiy G.V.** Proizvodstvo diborida titana komponenta zashchitnykh pokrytyi katodov alyuminiyevykh elektrolizerov. *Nauka i molodezh: problemy, poiski, resheniya: trudy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh / Sib. gos. industr. un-t; pod obshch. redaktsiyey M.V. Temlyantseva*. Novokuznetsk: Izd. tsentr SibGIU, 2015. Vyp.19. Ch. II. Tekhnicheskiye nauki. S. 185–188. (rus.)
10. **Yefimova K.A., Galevskiy G.V., Rudneva V.V., Alekseyeva T.I.** Razrabotka tekhnologii plazmennogo sinteza nanoporoshka diborida titana komponenta funktsionalnykh kompozitsionnykh pokrytyi. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sekcii RAEN. Otdeleniye metallurgii. SibGIU*. Moskva-Novokuznetsk, 2015. Vol. 35. S. 112–119. (rus.)
11. **Galevskiy G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya.** Metallurgiya alyuminiya. Mirovoye i otechestvennoye proizvodstvo: otsenka, tendentsii, prognozy. M.: Flinta: Nauka, 2004. 277 s.
12. **Galevskiy G.V., Rudneva V.V., Yefimova K.A.** Modifitsirovaniye elektroosazhdennogo nikelya diboridom titana. *Innovatsionnyye tekhnologii i ekonomika v mashinostroyenii : materialy VI Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Tomsk, 2015)*. Tomsk : Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2015. S. 86–90. (rus.)
13. **Efimova K.A., Galevskiy G.V., Rudneva V.V., Kozlyev N.A., Orshanskaya E.G.** Nickel and titanium nanoboride composite coating [kompozitsionnoe pokrytie nikel'-nanoborid titana]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 91 (2015) 012001. DOI:10.1088/1757–899x/91/1/012001.
14. **Galevskiy G.V., Rudneva V.V., Nozdrin I.V., Galevskiy S.G., Yefimova K.A.** Zashchitnyye metallo-matrichnyye pokrytiya s nanokomponentami. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sekcii RAEN. Otdeleniye metallurgii. SibGIU*. Moskva-Novokuznetsk, 2016. Vol. 36. S. 124–136. (rus.)

15. **Galevsky G.V., Rudneva V.V., Galevskiy S.G., Il'yashchenko D.P., Kartsev D.S.** Nanosized borides and carbides for electroplating. Metal-matrix coatings: specifications, performance evaluation [Nanorazmernye boridy i karbidy dlja gal'vaniki. Metall-matrichnye pokrytija: harakteristiki, ocenka effektivnosti]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 125 (2016) 012032. DOI:10.1088/1757-899X/125/1/012032
16. **Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Issledovaniye kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytij nikel — nanokarbonitrid khroma. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2014. T. XXII. № 2. S. 51–57. (rus.)
17. **V.V. Rudneva** Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya: monografiya v 3 t. Nauch. red. G.V. Galevskiy; dopolnitelnyy tom. Plazmometallurgicheskoye proizvodstvo karbida kremniya: razvitiye teorii i sovershenstvovaniye tekhnologii/V.V. Rudneva M.: Flinta: Nauka, 2008 387 s.
18. Vestkhiprom [elektronnyy resurs] URL: [http://vestkhiprom.ru/tag/ %D0 %BE %D0 %BA %D1 %81 %D0 %B8 %D0 %B4 %20 %D1 %82 %D0 %B8 %D1 %82 %D0 %B0 %D0 %BD %D0 %B0](http://vestkhiprom.ru/tag/%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4%20%D1%82%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B0) (data obrashcheniya 30.11.2016).
19. Polema [elektronnyy resurs] URL: <http://www.polema.net/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
20. Normin [elektronnyy resurs] URL: <http://normin.ru/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
21. NaBond [elektronnyy resurs] URL: <http://www.nabond.com/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
22. SMZ [elektronnyy resurs] URL: http://www.smw.ru/product/redm/titan/tetrahlid_titana.pdf (data obrashcheniya 30.11.2016).
23. Promchim [elektronnyy resurs] URL: <http://promchim.com/rus/catalog/8/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
24. YuMEKS [elektronnyy resurs] URL: <http://www.umeks.ru/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
25. BOR [elektronnyy resurs] URL: <http://www.russianbor.com/ru/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
26. Aviabor [elektronnyy resurs] URL: <http://www.aviabor.ru/> (data obrashcheniya 30.11.2016).
27. Uralinvest [elektronnyy resurs] URL: <http://www.ufa-uralinvest.ru/index.php> (data obrashcheniya 30.11.2016).
28. Litprom [elektronnyy resurs] URL: <https://www.litpromabrasiv.ru/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
29. BIFORS [elektronnyy resurs] URL: <http://www.ekzivent.ru/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
30. VELT [elektronnyy resurs] URL: <http://www.zaovelt.ru/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
31. NIGMATEK [elektronnyy resurs] URL: <http://www.nigma-tek.ru/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
32. GrafiteI [elektronnyy resurs] URL: <http://www.graphitel.ru/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
33. Ural-grafit [elektronnyy resurs] URL: <http://www.uralgrafit.narod.ru/index.htm> (data obrashcheniya 01.12.2016).
34. Omsktekh-uglerod [elektronnyy resurs] URL: <http://www.omskcarbongroup.com/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
35. SOMZ [elektronnyy resurs] URL: <http://sorz.org/> (data obrashcheniya 01.12.2016).
36. **Kang S.H., Kim D.J.** Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction [Sintez nano-titanovykh poroshkov diborida karbotermicheskogo vosstanovleniya]. *J. of the European Ceramic Socie.* 2007. Vol. 27. P. 715–718.
37. **Panov V.S.** Tugoplavkiye metally IV–VI grupp i ikh soyedineniya. Struktura, svoystva, metody polucheniya : ucheb. posobiye. M.: Ucheba, 2006. 62 s.
38. **Patent 2,957,754 USA.** Method of making metalborides [Metod polucheniya metallboridov] / Kenneth C. Nicholson; publ. 25.10.1960. 3 p.
39. **Patent 4,544,524 USA.** Process for manufacturing solid cathode [Sposob izgotovleniya tverdogo katoda] / Tiberiu Mizrah, Matthias Hoffmann, Peter Käser; publ. 1.10.1985 4.p.
40. **Welham N.J.** Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB₂ [karbotermicheskoe poluchenie TiB₂]. *Metallurgical and materials transactions*. 2000. Vol. 31. № 1. P. 283–289.
41. **Samsonov G.V. [i dr.]**. Bor, yego soyedineniya i splavy. Kiyev: Izd-vo AN USSR, 1960. 590 s. (rus.)
42. **Krutskiy Yu.L., Antonova Ye.V., Bannov A.G., Frolova I.S.** Izucheniye protsessa sinteza diborida titana s ispolzovaniyem nanovoloknistogo ugleroda. *Aktualnyye problemy v mashinostroyenii = Actual problems in machine building : materialy 1 mezhdunar. nauch.-prakt. konf., Novosibirsk, 26 marta 2014 g.* Novosibirsk : Izd-vo NGTU, 2014. S. 453–458. (rus.)
43. **Samsonov G.V., Perminov V.P.** Magniyetermiya. M.: Izd-vo «Metallurgiya», 1971. 176 s. (rus.)
44. **Ricceri R., Matteazzi P.** A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechano-synthesis [Bystryj i bjudzhetnyj process formirovaniya TiB₂ mehanozintezom]. *Materials science and engineering*. A. 379. 2004. P. 341–346.
45. **Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D.** Vysokotemperaturnyye boridy M.: Metallurgiya, Chelyabinskoye otdeleniye, 1991. 368 s. (rus.)
46. **Saburov V.P. [i dr.]**. Plazmokhimicheskij sintez ultradispersnykh poroshkov i ikh primeneniye dlya modifitsirovaniya metallov i splavov. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatelskaya firma RAN, 1995. 344 s. (rus.)

47. Samsonov G.V. Tugoplavkiye soyedineniya: Spravochnik / G.V. Samsonov, I.M. Vinitkiy. 2-ye izd. pererab. i dop. M.: Metallurgiya, 1976. 560 s. (rus.)

48. AMERICAN ELEMENTS [elektronnyy resurs] URL: [https://www.americanelements.com/] (data obrashcheniya 05.12.2016).

49. NanoAmor. [elektronnyy resurs] URL: [www.Nanoamor.com] (data obrashcheniya 05.12.2016).

50. Plasma Chem [elektronnyy resurs] URL: [http://www.plasmashem.com] (data obrashcheniya 05.12.2016).

51. Neomat Nano Powders [elektronnyy resurs] URL: [www.neomat.lv] (data obrashcheniya 05.12.2016).

52. Marketingovoye issledovaniye rynka nanoporoshkov [elektronnyy resurs] URL: [http://www.fimip.ru/shared/projects/1319/PRJ001319_1.pdf] (data obrashcheniya 06.12.2016).

AUTHORS

EFIMOVA Kseniia A. — *Siberian state industrial university*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.
E-mail: efimovaksenia@mail.ru

GALEVSKY Gennadii V. — *Siberian state industrial university*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.
E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

RUDNEVA Viktoriia V. — *Siberian state industrial university*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.
E-mail: kafcmet@mail.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 27.12.2016.