

DOI: 10.18721/JEST.26205
УДК 621.762.2 + 661.878

*Д.И. Балахонов¹, И.А. Макаров¹,
Н.С. Коновалова², В.О. Крутикова²*

¹Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия

²Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Москва, Россия

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

Статья посвящена изучению химико-физических свойств боридов вольфрама системы W-B, полученных из вольфрамсодержащего многокомпонентного минерального сырья Дальневосточного региона, методом локального высокоэнергетического воздействия – потоком ионизированной плазмы, с удельной мощностью 10–100 кВт/см². Рассмотрены вопросы связанные с изучением природы процессов и свойств получаемых материалов в ходе высокотемпературного плазменного синтеза. Определен химический и фазовый состав продуктов синтеза, включающих в себя соединения системы W-B, изучена морфология образования и формирования кристаллов боридов. Для идентификации использованы методы рентгенофазового и спектрального микроанализа, а также сканирующая электронная микроскопия. В ходе лабораторных испытаний проб экспериментального синтезированного материала, подтверждено наличие боридов вольфрама системы W-B и установлено наличие соединений фаз – WB, WB₂ и W₂B.

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

Ссылка при цитировании:

Балахонов Д.И., Макаров И.А., Коновалова Н.С., Крутикова В.О. Плазмохимический синтез боридов вольфрама из многокомпонентного оксидосодержащего концентрата // *Материаловедение. Энергетика.* 2020. Т. 26, № 2. С. 56–65. DOI: 10.18721/JEST.26205

Эта статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

*D.I. Balakhonov¹, I.A. Makarov¹,
N.S. Konovalova², V.O. Krutikova²*

¹Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

²Yu. A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics Far Eastern Branch,
Russian Academy Of Sciences, Moscow, Russia

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF TUNGSTEN BORIDES FROM MULTICOMPONENT OXIDE-CONTAINING CONCENTRATE

The article is devoted to the study of the chemical-physical properties of tungsten borides of the W-B system obtained from tungsten-containing multicomponent mineral raw materials of the Far East region by local high-energy exposure using an ionized plasma flow with a specific power of 10–100 kW/cm². The authors study the nature of processes and properties of the materials obtained during high-temperature plasma synthesis. We determined the chemical

and phase composition of the synthesis products, including compounds of the W-B system, and studied the morphology of the formation and growth of boride crystals. For identification purposes, we used X-ray phase and spectral microanalysis methods, as well as scanning electron microscopy. By means of laboratory sample tests, we confirmed the experimental synthesized material contains W-B system tungsten borides and established the presence of phase compounds: WB, WB₂, and W₂B.

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

Citation:

D.I. Balakhonov, I.A. Makarov, N.S. Konovalova, V.O. Krutikova, Plasma-chemical synthesis of tungsten borides from multicomponent oxide-containing concentrate, *Materials Science. Power Engineering*, 26 (02) (2020) 56–65, DOI: 10.18721/JEST.26205

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. В машиностроительной и горно-обогатительной отраслях широко распространено применение синтезированных материалов на основе тугоплавких металлов в соединении с неметаллами. Так, синтез металлов W, Ti или Zr с бором или углеродом позволяет получить прочные, сверхпрочные и твердые соединения, сплавы и керметы. Например, в различных исследованиях представлены результаты получения боридов тугоплавких металлов из W, Mo или Ti [1]. Карбиды и бориды указанных металлов используют при изготовлении твердосплавных материалов, применяемых при производстве металлообрабатывающего инструмента, оснастки для горного инструмента [2], узлов штампов, деталей машин, подверженных быстрому износу.

При выборе материалов, применяемых при изготовлении твердых и сверхтвердых соединений на основе боридов или карбидов тугоплавких материалов, особое внимание уделяют высокой чистоте, размерности и морфологической структуре кристаллов материала. Кроме того, в народнохозяйственном комплексе страны немаловажен вопрос ценообразования получаемых на основе боридов и карбидов твердых сплавов.

Вопрос получения боридов тугоплавких металлов широко изучен как отечественными, так и зарубежными учеными [3–7]. Основной акцент в их исследованиях направлен на получение высокочистых и структурно определенных материалов – боридов, для конкретных производственных нужд и целей. Основными качественными параметрами являются размер фракции, морфологическая структура кристаллов, и химико-физические свойства материала.

Целью проводимых исследований является обоснование перспективности получения боридов вольфрама системы W-B из многокомпонентного минерального вольфрамсодержащего концентрата и материала с содержанием бора методом плазмохимического синтеза. Также результаты исследований затрагивают проблему эффективного и рационального использования рудного сырья Дальневосточного региона [8, 9].

Методика и материалы

В работе предложен способ получения боридов вольфрама системы W-B из минерального многокомпонентного вольфрамсодержащего концентрата методом локального высокоэнергетического воздействия – потоком ионизированной плазмы удельной мощностью 10^4 – 10^5 Вт/см².

Под воздействием высокой температуры плазменного потока генерируемым плазмотроном косвенного действия от высокочастотного инвертора, подаваемая в камеру реактора шихта, состоящая из концентрата и борсодержащего материала, претерпевает следующие структурные изменения: нагрев → плавление → деструктуризацию → быстрое охлаждение. В результате последнего структурного преобразования протекают химические реакции с обра-

зованием зародышевых фаз, в данном случае боридов, вдали от равновесия термодинамической и физической системы. Важно отметить, что все указанные процессы протекают в один технологический цикл.

Нагрев осуществлялся ионизированной плазмой, температура которой достигала 9 тыс. К. Кроме того, в качестве материала был выбран не традиционно чистый (без посторонних примесей) триоксид вольфрама WO_3 , а многокомпонентный минеральный концентрат – шеелит Дальневосточного месторождения (Лермонтовский ГОК). Состав концентрата исследовался, результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав концентрата

Table 1

Phase structure of a concentrate

Шеелитовый концентрат								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
7,96	0,78	5,29	0,72	0,02	19,8	2,45	0,18	0,17
P ₂ O ₅	As	TiO ₂	WO ₃	SO ₃	H ₂ O	H ₂ O ⁺	CO ₂	–
4,9	0,45	0,25	55,4	0,1	0,68	1,56	0,43	–

Шихта подавалась в область высокотемпературного нагрева совместно с потоком газа (рис. 1). Такой способ доставки материала позволил сконцентрировать его в самой нагретой области плазменного потока – на выходе из сопловой области.

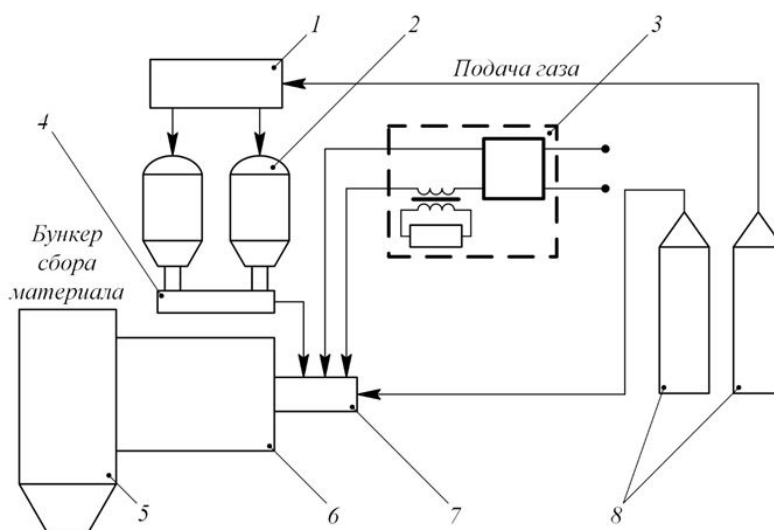


Рис. 1. Принципиальная схема системы плазмохимического синтеза:
 1 – устройство распределения газа; 2 – бункеры с материалом; 3 – ВЧ инвертор;
 4 – смеситель; 5 – бункер сбора материала; 6 – реактор плазмохимического синтеза;
 7 – плазмотрон; 8 – газовое оборудование

Fig. 1. Schematic diagram of plasma chemical synthesis system:
 1 – device gas distribution; 2 – bunkers with a concentrate; 3 – high-frequency inverter;
 4 – mixer; 5 – bunker of collecting material; 6 – reactor of plasmochimical synthesis; 7 – plasmatron; 8 – gas equipment

Кроме того, процесс подготовки шихты сопровождался ее механоактивацией при смешивании двух компонентов в следующем соотношении: концентрат – 50...90 %, борсодержащий материал – 10...50 %.

Фазовый анализ продуктов синтеза проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра «X-Max 80» (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа «VEGA 3 LMH» (TESCAN). Поиск микровключений проводился на полученных снимках на основе контраста по среднему атомному числу с помощью детектора отраженных электронов (BSE-детектор) – фазы с более высоким средним атомным числом на снимках имеют более высокую яркость по сравнению с фазами, у которых среднее атомное число меньше.

Состав шлака и синтезированного продукта изучался с использованием рентгеновского дифрактометра «MiniFlex II Rigaku» (Япония) с трубкой из Cu, мощность 0,45 кВт, минимальный шаг $2\theta = 0,01^\circ$.

Результаты и их обсуждение

В процессе высокотемпературного нагрева шихты, состоящей из концентрата и борсодержащего материала (например, борная кислота H_3BO_3 или тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$), и дальнейшем охлаждении продуктов синтеза, получены образцы легко дробящегося твердого раствора.

Образцы состоят преимущественно из шлака, твердых частиц системы W-B, и частиц, представленных соединениями бора и попутных химических элементов (Fe, Si, Ca, Mg и др.) или их сплавов.

Результаты спектрального анализа полученных продуктов синтеза представлены на рис. 2, *a* и *b*.

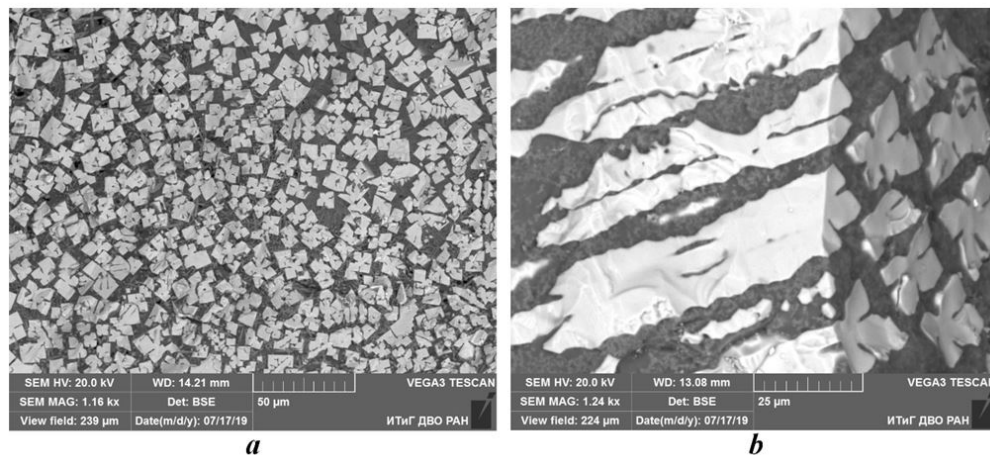


Рис. 2. Результат спектрального анализа образцов, полученных в ходе плазмохимического синтеза шихты на основе шеелитового концентрата и борсодержащего материала: *a* – поперечное сечение; *b* – продольное сечение
 Fig. 2. Results of spectral analysis of samples obtained during plasma-chemical synthesis of charge based on sheelite concentrate and boron-containing material:
a – cross section; *b* – longitudinal section

В процессе изучения и анализа формы и структуры кристаллов боридов вольфрама системы W-B, полученных методом плазмохимического синтеза (рис. 3 *a* и *b*), предположено, что особенностью их формирования, является высокая скорость охлаждения, диспергированное состояние и скорость формирования зародышевой фазы. Это позволило создать условия для дендритной кристаллизации (рис. 3 *a* начало кристаллизации) с образованием кристаллов дендритной структуры (рис. 3 *b* поперечное сечение кристалла) [10].

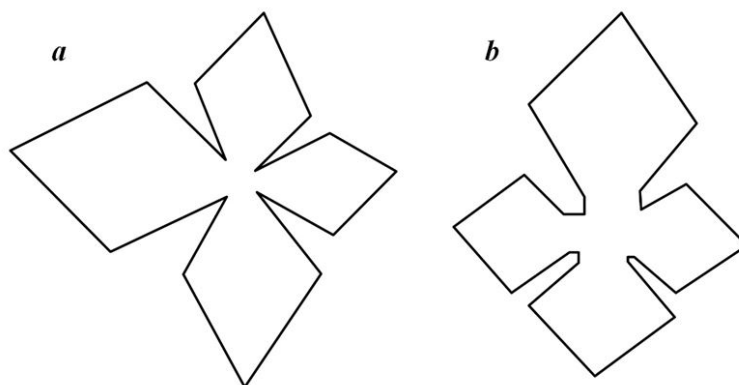


Рис. 3. Анализ строения и морфологические различия кристаллов боридов вольфрама, полученных в процессе плазмохимического синтеза: *a* – начало формирования; *b* – поперечное сечение сформированного кристалла

Fig. 3. Structure analysis and morphological differences of tungsten boride crystals obtained during plasma chemical synthesis: *a* – beginning of formation; *b* – Cross section of the formed crystal

Общеизвестно, что процесс формирования зародышевой фазы проходит вдали от равновесного состояния [11, 12]. По мере изменения температуры плазменного потока и выхода зародышевой фазы в более холодные области реактора, продукты синтеза находятся в сконденсированном состоянии в виде диспергированных капель.

Такое состояние синтезированного материала позволяет будущим кристаллам свободно расти с той определенной морфологической особенностью, которая наиболее характерна для их состояния и химического состава при определенном внешнем воздействии.

Важно отметить, что формирование кристаллов в реакторе происходит на более холодных стенках в жидкой ванне, образованной скоплением расплавленного материала, выбрасываемого из плазменного потока.

Для доказательства теории о наличии структур системы W-B помимо структурного анализа были проведены исследования с использованием рентгеноспектрального и энергодисперсионного методов.

В ходе спектрального измерения сканирующим электронным микроскопом испытуемых образцов (рис. 2, *a*), получены результаты химического и фазового анализов, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав образца

Table 2

Chemical composition of a sample

Спектр	Хим. элемент масс. %							
	B	Na	Si	Ca	Mn	Fe	W	Прочие
1	6,21	0,01	1,2	0,18	-	0,01	92,38	0,01
2	5,18	0,03	1,1	0,21	-	0,03	93,44	0,01
3	16,11	7,52	6,33	22,38	1,73	18,45	24,72	2,76
4	5,94	0,04	0,56	0,24	-	0,02	93,18	0,02
5	6,17	0,02	0,87	0,17	-	0,01	92,75	0,01
6	15,44	8,13	4,15	29,2	1,1	17,63	21,2	3,15

Химический анализ образцов показал в кристаллической структуре (светлая область спектра) наличие вольфрама W до 94,13 масс. % (до 50 ат. %), бора B до 5,87 масс. % (до 50 ат. %), фаза борид вольфрама – WB.

Спектрограмма боридов вольфрама системы W-B отдельных спектров представлена на рис. 4.

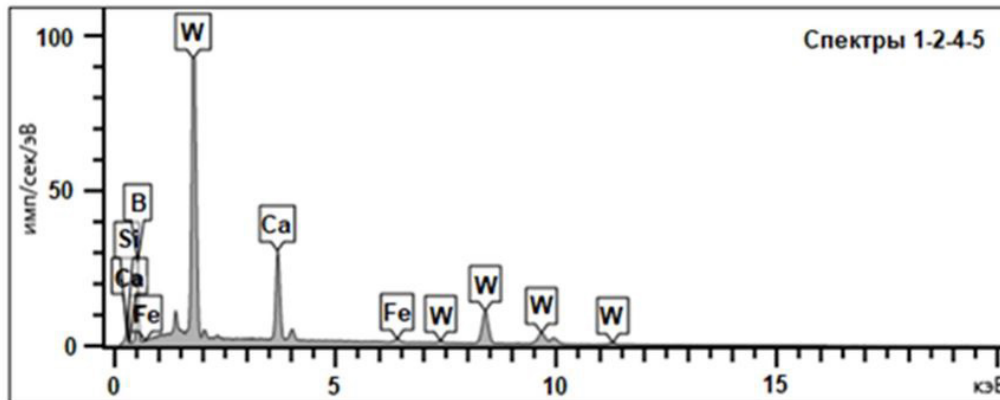


Рис. 4. Спектрограмма образцов системы W-B в продуктах синтеза (рис. 2. а)

Fig. 4. Spectrogram of samples of system W-B in synthesis products (fig. 2. a)

Важно отметить, что в процессе анализ химического состава полученных образцов, идентифицированных как соединения WB, попутно выявлено наличие соединений W_2B с содержанием W до 94,82 масс. % (до 70 ат. %), B до 5,87 масс. % (до 30 ат. %), а также соединение диборид вольфрама WB_2 , с содержанием W до 91,56 масс. % (до 30 ат. %), B до 8,44 масс. % (до 70 ат. %). Предполагается, что различия структур боридов вольфрама обусловлено неравновесным состоянием химических процессов в камере синтеза в момент образования зародышевых фаз и их дальнейшего охлаждения.

Общеизвестно, что бор является неметаллом и имеет очень малую атомную массу [13]. Также бор имеет более десятка различных аллотропных модификаций, которые зависят от температурных показателей, при которых протекают процессы его получения как отдельно, так и в соединении с другими химическими элементами [13, 14].

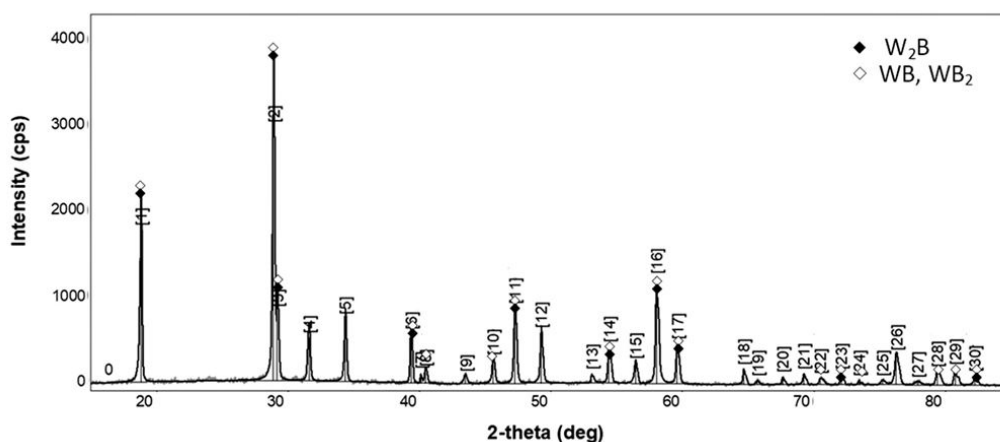


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза с выделенными пиками боридов вольфрама W-B

Fig. 5. X-ray phase analysis of synthesis products with isolated tungsten boride peaks W-B

Наряду с этим, существуют определенные сложности с его точным количественным определением в соединениях с вольфрамом. По этой причине дополнительно проведены исследования с применением рентгенофазового метода, результаты которого представлены в виде рентгенограммы (рис. 5), согласно которому установлено наличие боридов вольфрама W_2B , WB и диборида вольфрама WB_2 . Пики, фиксирующие W_2B , WB и WB_2 помечены отдельными маркерами.

В ходе изучения структуры и свойств полученных кристаллов боридов вольфрама W-B установлено, что они имеют кубическую структуру кристаллической решетки преимущественно двух модификаций: с β -WB с ромбической сингонией и параметрами ячейки $a = 0,3124 - 0,319$ нм, $b = 0,84 - 0,8445$ нм, $c = 0,306 - 0,307$ нм, и δ -WB тетрагональной сингонией атомов кристаллической решетки [15]. Также, было обнаружено незначительное наличие кристаллов с гексагональной сингонией, пространственная группа $P6_3$, где $a = 0,3129 - 0,3131$ нм, $c = 0,3989$ нм [14].

Общая чистота полученных боридов вольфрама составляет в среднем порядка 98,6 масс. %. Среднее содержание бора в соединении с различными попутными химическими элементами, входящими в состав шеелитового концентрата в среднем, достигает порядка 16 масс. %.

Согласно предварительной оценке формы и структуры полученных кристаллов боридов, можно предположить, что она близка по морфологическим признакам структурам легированных жаростойких сплавов в состав которых входят кристаллы карбидов и боридов тугоплавких металлов W или Ti.

Заключение

– получение боридов вольфрама системы W-B из шихты на основе вольфрамсодержащего концентрата и борсодержащего материала производилось в одну технологическую стадию методом плазмохимического синтеза в диапазоне удельной мощности $10^4 - 10^5$ Вт/см², при температуре плазмы до 9000 К. Полученные мелкодисперсные кристаллы боридов вольфрама достигают чистоты порядка 98,6 масс.% и состоят преимущественно из боридов W_2B , WB и WB_2 ;

– предварительная механоактивация компонентов смеси концентрата и борсодержащего материала (например, борной кислоты H_3BO_3 или тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$) позволяет существенно повысить интенсивность плазмохимического синтеза боридов вольфрама системы W-B, независимо от доли основного оксида металла в шихте.

В целом, полученные результаты исследований показывают перспективность метода плазмохимического синтеза боридов вольфрама из вольфрамсодержащих минеральных концентратов. Результаты работы, могут позволить уйти от гидрометаллургических и химических способов переработки сырья и энергозатратных длительных способов получения боридов вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М., Дашеев Д.Э., Белоусов А.Н. СВС синтез боридов и карбидов хрома, молибдена и вольфрама и электронно-лучевая наплавка для поверхностного упрочнения легированных углеродистых сталей // III Байкальский материаловедческий форум: Материалы всероссийской научной конференции с международным участием. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра Сибирского отделения РАН, 2018. С. 211–212.

[2] Каледа В.Н., Звижинский А.И. Упрочнение рабочих органов землеройных и дорожно-строительных машин электрошлаковой наплавкой боридов вольфрама // Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности. Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: в 10 томах. Т. 2. Тамбов: Изд-во ООО «Консалтинговая компания Юком», 2015. С. 73–76.

[3] 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 G 23/00, В 22 F 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.

[4] **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.

[5] **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.

[6] **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.

[7] **Takuji Nabe, Tadaji Keita, Kin Nishisada, Hiroshi Yanagi, Shishitada Hiroshi, Yanashita Taiichi, Kuni Sadayasu.** Zirconium boride and method for producing the same. JP6648161B2, Int. C1: С 04 В 35/58, С 01 В 35/04; patent holder Daiichi Rare Element Chemical Industry Co. Application granted 2020-02-14; Publication of JP6648161B2 2020-02-14.

[8] **Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б., Иванников С.И., Жевтун И.Г., Зарубина Н.В.** Комплексная переработка ильменитового концентрата // Химическая технология. 2019. № 14. С. 657–661.

[9] **Гостищев В.В.** Получение металлов и композитных материалов с использованием минерального сырья Дальнего востока: монография / В.В. Гостищев, Хосен Ри, А.В. Шекин, Г.С. Дзюба; под редакцией проф. С.Н. Химухина. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2019 – 230 с.

[10] **Мирющенко Н.И., Малибашев А.В.** Моделирование влияния разных форм анизотропии кристалла на рост дендритных кристаллов // Экологический вестник научных центров черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. № 4. С. 93–97. DOI: 10.31429/vestnik-15-4-93-97

[11] **Туманов Ю.Н.** Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в микро-металлургических процессах: монография / Ю.Н. Туманов. – Москва: Физматлит, 2010. – 968 с.

[12] **Метастабильные и неравновесные сплавы.** / Под ред. Ефимов Ю.В., Варлимонт Г., Мухин Г.Г. и др. – Москва: Металлургия, 1988. – 383 с.

[13] **Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П., Иванова А.Г., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Попов П.А., Пресняков М.Ю., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Черная Т.С., Чернышов Д.Ю.** 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 преподаватель, Дальневосточный государственный университет путей сообщения, канд. техн. наук.
E-mail: karoxar@mail.ru

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

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

КОНОВАЛОВА Наталья Сергеевна — младший научный сотрудник, Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук, без степени.

E-mail: turtle@mail.ru

КРУТИКОВА Валерия Олеговна — младший научный сотрудник, Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук, без степени.

E-mail: nm32697@gmail.com

Дата поступления статьи в редакцию: 12.03.2020

REFERENCES

- [1] **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 [Self-propagating high-temperature synthesis of borides and carbides of chromium, molybdenum and tungsten and electron beam surfacing for surface hardening of alloyed carbon steels], III Baykalskiy materialovedcheskiy forum: Materialy vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Ulan-Ude: Izd-vo Buryatskogo nauchnogo tsentra Sibirskogo otdeleniya RAN [Baikal Materials Science Forum: Materials of the All-Russian scientific conference with international participation. Ulan-Ude: Publishing House of the Buryat Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS]. (2018) 211–212.
- [2] **V.N. Kaleda, A.I. Zvizhinskiy**, Uprochneniye rabochikh organov zemleroynykh i dorozhno-stroitelnykh mashin elektroshtakovoy naplavkoy borida volframa [Hardening of the working bodies of earthmoving and road-building machines by electroslag surfacing of tungsten boride], Aktualnyye voprosy v nauchnoy rabote i obrazovatelnoy deyatelnosti. Sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii: v 10 tomakh [Actual issues in scientific work and educational activities. Collection of scientific papers on the materials of the International scientific-practical conference: in 10 volumes]. 2 (2015) 73–76.
- [3] **V.M. Sizyakov, V.Yu. Bazhin, A.V. Vilenskaya, S.N. Fedorov**, Sposob polucheniya poroshka diborida titana [A method of obtaining a powder of titanium diboride]. Patent RF, no. 2684381. (2019).
- [4] **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 [The method of obtaining nanosized powder of zirconium diboride]. Patent RF, no. 2601340. (2016).
- [5] **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.
- [6] **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.
- [7] **Takuji Nabe, Tadaji Keita, Kin Nishisada, Hiroshi Yanagi, Shishitada Hiroshi, Yanashita Taiichi, Kuni Sadayasu**, Zirconium boride and method for producing the same. JP6648161B2, Int. C1: C 04 B 35/58, C 01 B 35/04; patent holder Daiichi Rare Element Chemical Industry Co. Application granted 2020-02-14; Publication of JP6648161B2 2020-02-14.
- [8] **P.S. Gordiyenko, Ye.V. Pashnina, S.B. Yarusova, S.I. Ivannikov, I.G. Zhevtun, N.V. Zarubina**, Kompleksnaya pererabotka ilmenitovogo kontsentrata [Complex processing of ilmenite concentrate], Khimicheskaya tekhnologiya [Chemical Technology]. 14 (2019) 657–661.

[9] **V.V. Gostishchev, Khosen Ri, A.V. Shchekin, G.S. Dzyuba**, Polucheniye metallov i kompozitnykh materialov s ispolzovaniyem mineralnogo syrya Dalnego vostoka [Obtaining metals and composite materials using mineral raw materials of the Far East], Monograph. (2019) 230 p.

[10] **N.I. Miryushchenko, A.V. Malibashev**, Modelirovaniye vliyaniya raznykh form anizotropii kristalla na rost dendritnykh kristallov [Modeling the effect of various forms of crystal anisotropy on the growth of dendritic crystals], *Ekologicheskiy vestnik nauchnykh tsentrov chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological Bulletin of Scientific Centers of the Black Sea Economic Cooperation]. 15 (4) (2018) 93–97.

[11] **Yu.H. Tumanov**, Plazmennyye, vysokochastotnyye, mikrovolnovyye i lazernyye tekhnologii v khimiko-metallurgicheskikh protsessakh [Plasma, high-frequency, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes], Monograph. (2010) 968 p.

[12] **Yu.V. Yefimov**, Metastabilnyye i neravnovesnyye splavy [Metastable and nonequilibrium alloys], *Metallurgiya* [Metallurgy]. (1988) 383 p.

[13] **A.Ye. Blagov, A.L. Vasilyev, V.P. Dmitriyev, A.G. Ivanova, A.G. Kulikov, N.V. Marchenkov, P.A. Popov, M.Yu. Presnyakov, P.A. Prosekov, Yu.V. Pisarevskiy, A.V. Targonskiy, T.S. Chernaya, D.Yu. Chernyshov**, Issledovaniye osobennostey mikrostruktury monokristallicheskogo bora [Study of the features of the microstructure of single-crystal boron], *Kristallografiya* [Crystallography]. (2017) 62 (5) 716–726.

[14] **I.V. Nozdrin**, Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii plazmometallurgicheskogo proizvodstva nanoporoshkov borida i karbida khroma [Development of scientific foundations and technology for the plasma-metallurgical production of boride and chromium carbide nanopowders]. Doctoral (Tech.) Dissertation. (2016) 323 p.

[15] **O.K. Ivanov**, Kristally: ravnovesnyye i neravnovesnyye i prichiny izmenchivosti ikh form [Crystals: equilibrium and nonequilibrium and the causes of the variability of their forms], *Uralskiy geologicheskiy zhurnal* [Ural Geological Journal]. 2 (110) (2016) 3–237.

THE AUTHORS

BALAKHONOV Denis I. – *Far Eastern State Transport University.*

E-mail: karoxar@mail.ru

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

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

KONOVALOVA Natalya S. – *Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics Far Eastern Branch, Russian Academy Of Sciences.*

E-mail: turtle@mail.ru

KRUTIKOVA Valeria O. – *Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics Far Eastern Branch, Russian Academy Of Sciences.*

E-mail: nm32697@gmail.com

Received: 12.03.2020