

На правах рукописи



Дюкова Ксения Дмитриевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОРАЗМЕРНЫХ
ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА, КАРБИДА ХРОМА И ДИБОРИДА
ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск –2018

Работа выполнена на кафедре «Химии и химической технологии» ФГБОУ ВО
«Новосибирского государственного технического университета»

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент
Крутский Юрий Леонидович

Официальные оппоненты:

**Полубояров Владимир
Александрович**

Доктор химических наук, ФГБУН
«Институт химии твердого тела и
механохимии» СО РАН
(г. Новосибирск), с.н.с.,
руководитель группы методов
дисперсно-композиционного
упрочнения металлов, лаборатории
методов синхротронного излучения

Хасанов Алексей Олегович

Кандидат технических наук, ООО
"Гжельский завод Электроизолятор"
(с. Новохаритоново, Московская
обл.), инженер

Ведущая организация:

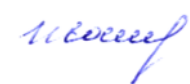
ФГБУН Институт физики прочности
и материаловедения Сибирского
отделения Российской академии наук
(ИФПМ СО РАН) (г. Томск)

Защита состоится «24» апреля 2018 г. в 14-00 на заседании диссертационного
совета Д 212.269.08, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск, пр. Ленина 30, корп.2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте
<http://portal.tpu.ru/concil/915/worklist>

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.08
д.т.н., доцент



Ивашкина Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сочетание высокой температуры плавления, высокой прочности и твердости, износостойкости, жаростойкости и химической инертности делает бескислородные тугоплавкие соединения привлекательным материалом для многочисленных применений. Широко используются тугоплавкие карбиды и бориды и материалы на их основе в качестве покрытий, деталей и изделий различного целевого назначения, используемых в ответственных узлах машин и аппаратов.

На свойства и качество получаемых изделий из тугоплавких соединений оказывает в значительной степени влияние такие характеристики исходных порошков как дисперсность и чистота. В свою очередь эти характеристики порошков тугоплавких соединений зависят от чистоты и размеров частиц исходных реагентов. Традиционно в качестве источника углеродного материала для твердофазного синтеза порошков тугоплавких карбидов и боридов используют сажу.

Актуальными остаются вопросы снижения параметров синтеза порошков (уменьшение температуры синтеза и продолжительности технологического процесса) и уменьшение цены получаемых соединений. В литературе имеются сведения об использовании различных видов углеродного материала в качестве источника углерода реакций карбидо- и боридообразования, но практически полностью отсутствуют данные об использовании углеродных нановолокон для синтеза тугоплавких соединений. В этой связи актуальным является исследование процессов синтеза порошков тугоплавких соединений с использованием реакционноспособного чистого углеродного материала с высокой удельной поверхностью – нановолокнистого углерода.

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития Новосибирского государственного технического университета «Разработка методов синтеза высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов и боридов с контролируемым размером частиц и регулируемой морфологией» (2014, НИР-С2); в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания по теме "Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой" и при поддержке субсидии мэрии города Новосибирска в виде муниципального гранта (договор 22-14 от 16.06.2014).

Степень разработанности темы

Синтез микроразмерных порошков тугоплавких соединений способом твердофазного печного синтеза обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами. Данный способ относительно прост, не требует использования токсичных реагентов, получаемый продукт не нуждается в последующей очистке или измельчении. Помимо этого, аппаратное оформление печного синтеза является относительно несложным (по сравнению с газофазными методами), а сам процесс стабильным. К недостаткам печного синтеза можно

отнести сложность изготовления многокомпонентной шихты и периодичность процесса.

Анализ отечественной и зарубежной литературы за примерно двадцать последних лет по теме исследования показывает следующее. Публикации по синтезу карбида бора из элементов малочисленны. Зарубежные публикации по синтезу карбида хрома карботермическим методом и диборида хрома – карбидоборным немногочисленны. Отечественные публикации по данной тематике отсутствуют. В некоторых работах приводится мнение о том, что использование углеродных материалов с развитой поверхностью должно приводить к увеличению дисперсности продуктов синтеза. Вместе с тем публикации об использовании в качестве такого реагента нановолокнистого углерода отсутствуют.

Объектом исследования являются процессы получения тугоплавких карбидов и борида.

Предметом исследования являются технологии получения, характеристики и свойства микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома.

Цель и задачи работы

Разработка технологии синтеза микроразмерных порошков тугоплавких соединений (карбидов бора и хрома и борида хрома) с использованием нановолокнистого углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных параметров получения порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома при использовании нового вида углеродного материала – нановолокнистого углерода.

2. Определение характеристик (форма и размер частиц/агрегатов, величина удельной поверхности, распределение частиц по размерам) порошков синтезированных соединений.

3. Исследование стойкости к высокотемпературному окислению порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома

4. Проведение технико-экономического анализа с целью определения экономической эффективности использования нановолокнистого углерода для синтеза микроразмерных порошков.

5. Разработка технологических процессов синтеза микроразмерных порошков карбидов бора и хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода

Научная новизна

1. Установлено, что введение в шихту нановолокнистого углерода с удельной поверхностью на уровне $140-160 \text{ м}^2/\text{г}$, значительной мезопористостью и, как следствие, более высокой реакционной способностью, облегчает процесс диффузии бора в углерод с образованием частиц карбида бора, тем самым позволяя снизить температуру синтеза до 1800°C . Размер частиц карбида бора, на уровне 2 мкм , определяется в большей мере размерами исходных частиц углеродного материала. Снижение температуры и, как следствие, размеров частиц

позволяет получать готовый продукт высокой дисперсности без дополнительной стадии помола.

2. Установлено, что температура карботермической реакции получения карбида хрома, идущей преимущественно за счет диффузии углерода в частицы оксида хрома через слой вновь образующихся карбидов (Cr_3C_2 и Cr_7C_3), при использовании нановолокнистого углерода с удельной поверхностью на уровне 140-160 $\text{м}^2/\text{г}$ снижается на 150-200°C по сравнению с традиционным промышленным процессом, где используют технический углерод, и достигает значения 1300°C за счет более высокой реакционной способности нановолокнистого углерода. Размер образующихся частиц карбида хрома определяется размерами исходных частиц оксида хрома и находится на уровне 5 мкм. Полнота прохождения реакции в случае использования нановолокнистого углерода увеличивается с ростом значения удельной поверхности углеродного материала за счет облегченной диффузии при более хорошем контакте фаз и достигает 99%.

3. Установлено, что реакция карбидоборного восстановления оксида хрома проходит через стадии формирования промежуточных низших по содержанию бора боридных фаз CrB – Cr_3B_4 – CrB_2 . Введение в шихту нановолокнистого углерода за счет более высокой реакционной способности позволяет снизить продолжительность процесса до 30 минут (по сравнению с традиционным способом с применением технического углерода) при температуре синтеза 1700°C, обеспечивая полное протекание реакции с получением в продуктах реакции единственной фазы – CrB_2 . Размер получаемых частиц диборида хрома определяется размерами исходных частиц оксида хрома и зависит от способа смешивания компонентов шихты (высокоэнергетическое смешивание реагентов в шаровой планетарной мельнице приводит к агрегации компонентов шихты и способствует росту частиц диборида хрома до 9-10 мкм).

Теоретическая значимость

Получены новые знания о протекании реакций карботермического восстановления и карбидоборного восстановления оксида хрома с получением высших карбида и диборида хрома и реакции синтеза карбида бора из элементов с использованием нановолокнистого углерода в качестве источника углерода. Получены новые знания о стадийности карбидоборной реакции получения диборида хрома.

Практическая значимость

1. Предложены принципиальные технологические схемы получения микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома методом печного синтеза с использованием нановолокнистого углерода.

2. Получены опытные партии микроразмерных безразмольных порошков тугоплавких материалов высокой чистоты (содержание основного вещества на уровне (98 % мас.) со средними размерами частиц/агрегатов для карбида бора 2,9-5,5 мкм, для карбида хрома 7,7-8,7 мкм, для диборида хрома 7,7-11,1 мкм, и показана принципиальная возможность получения высокоплотной керамики из полученных микроразмерных полидисперсных порошков карбидов бора и хрома.

3. Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в НГТУ при подготовке студентов направления 18.03.02 в рамках дисциплины «Химико-технологические процессы и аппараты смежных отраслей».

Методология работы

Методология работы включает обоснование выбора углеродного реагента, расчет температурных диапазонов проведения процессов синтеза порошков тугоплавких соединений, определение оптимальных параметров синтеза, изучение характеристик и свойств полученных порошков тугоплавких соединений, апробацию полученных соединений, обоснование экономической целесообразности использования нановолокнистого углерода для синтеза и разработку технологических процессов получения микроразмерных порошков тугоплавких соединений и опробование полученных порошковых материалов для изготовления высокоплотной керамики.

Методы исследования

Исследования характеристик и свойств полученных соединений выполнены с использованием комплекса физико-химических методов анализа, включающих рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, атомно-эмиссионную спектрометрию, определение содержания общего углерода (для карбида хрома), содержание общего бора (в карбиде бора), растровую и просвечивающую электронную микроскопию, изучение удельной поверхности, определение размера частиц и агрегатов, синхронный термический анализ.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о граничных размерах нановолокнистого углерода (0,2 – 1 мкм), определяющих снижение температуры синтеза B_4C с 2000 °С до 1800 °С и уменьшения размеров частиц получаемого карбида до 2 мкм.

2. Положение о снижении температуры синтеза реакции карботермического синтеза Cr_3C_2 до 1300 °С, образовании частиц размером менее 5 мкм и увеличению выхода продукта реакции до 99% при удельной поверхности нановолокнистого углерода в пределах 140-160 м²/г.

3. Положение о стадийности процесса карбидоборного восстановления оксида хрома с образованием диборида хрома, проходящем через стадии формирования низших по содержанию бора боридов $CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$. Использование нановолокнистого углерода за счет более высокой реакционной способности позволяет снизить продолжительность синтеза до 15-30 минут с образованием частиц размером менее 5 мкм. Высокоэнергетическое смешивание компонентов шихты приводит к агрегации реагентов и получению частиц до 10 мкм.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждаются использованием современных физико-химических методов анализа. Многократная воспроизводимость по составу и дисперсности образцов также подтверждает достоверность результатов исследования.

Личный вклад автора

Участие в постановке цели и задач, интерпретации и обсуждении результатов. Выполнение термодинамических расчетов и расчетов составов шихт. Приготовление шихт. Экспериментальные исследования (изучение термических свойств образцов) выполнены лично автором работы. Участие в подготовке публикаций. Расчет ценообразования полученных материалов. Разработка технологии получения микроразмерных порошков карбидов бора и хрома, диборида хрома.

Апробация работы

Результаты, использованные при написании диссертационной работы были представлены на конференциях: международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука, технологии, инновации» Новосибирск 2012, 2013; 4-я международная научно-практическая конференция «Инновации в машиностроении» Новосибирск 2013; Всероссийская научно-практическая конференция «Металлургия: технология, управление, инновации, качество» Новокузнецк 2012, 2013, 2014, 2015; Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» Томск 2012, 2014; Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва 2014; Всероссийская научно-практическая конференция «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» Новосибирск 2013; международный форум стратегических технологий IFOST-2013, Улан-Батор (Монголия) 2013; Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск 2013; 15-я Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» Санкт-Петербург, 2014; Городская научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations», Новосибирск 2014, 2015, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы-2015», Красноярск 2015; Международная Российско-Казахстанской школа-конференция студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов» Новосибирск 2015.

Публикации

По результатам работы было опубликовано 4 статьи в рецензируемых российских журналах, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 202 страницах, содержит 70 рисунков, 48 таблиц, 8 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы, приведено обоснование выбора темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

В первой главе (Современные методы синтеза некоторых тугоплавких бескислородных соединений) описаны основные характерные свойства тугоплавких соединений, перечислены основные области применения тугоплавких карбидов и боридов на примере карбида бора, карбида хрома и диборида хрома. Показаны основные характеристики порошков тугоплавких соединений различных поставщиков и основные требования к ним. Обоснован выбор методов и способов синтеза исследуемых соединений.

Во второй главе (Исходные материалы, методы исследований и методология работы) приведены характеристики исходных реагентов, методы контроля свойств и характеристик синтезированных соединений, приведена методологическая схема работы: предварительная оценка полноты протекания реакций синтеза тугоплавких соединений выполнялась определением изменения массы пробы после синтеза (для Cr_3C_2 и CrB_2). Определение фазового состава образцов и размеров кристаллитов выполнялось на дифрактометре ДРОН-3. Химический элементный состав порошков определялся рентгеноспектральным флуоресцентным методом (ARL–Advant'x), атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (IRIS Advantage), сжиганием навески («LECO» – анализатор содержания углерода), сплавлением с содой по ГОСТ 5744-85 (для B_4C). Морфология поверхности порошков изучалась методами растровой электронной микроскопии (S-3400N “Hitachi”), просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100CX и JEM-2010 (JEOL)), измерением значений удельной поверхности и пористости образцов по методу БЭТ (Quantachrome NOVA 1000e). Определение распределения размеров частиц и агрегатов выполнялось на лазерном анализаторе MicroSizer 201 (BA Инструментс). Термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter.

В третьей главе (Исследование процессов синтеза B_4C , Cr_3C_2 , CrB_2) на основе фазовых диаграмм систем В-С, Cr–С и Cr–В и термодинамических расчетов (п.п. 3.1) определены температурные диапазоны процессов синтеза. Приведены характеристики печного оборудования для синтеза порошков тугоплавких соединений (п.п. 3.2) и характеристики нановолокнистого углерода.

3.3 Подготовка углеродного материала

Исходный нановолокнистый углерод, представленный гранулами диаметром 3 мм, измельчался двумя способами: низкоэнергетическое измельчение (истирание в ступке) – НВУ-1 (Суд $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокоэнергетическое измельчение (в шаровой планетарной мельнице с параметрами: ускорение шаров 15g, продолжительность 5 мин, отношение массы углерода к массе шаров 10:150) – НВУ-2 (Суд $\sim 160 \text{ м}^2/\text{г}$). На основании результатов измерений удельной поверхности по методу БЭТ и термического

анализа показано, что измельченный нановолокнистый углерод, с величиной удельной поверхности 140-160 м²/г (размер частиц менее 1 мкм) обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с сажей – традиционно используемым источником углерода при производстве тугоплавких соединений печным синтезом.

3.4 Изучение влияния параметров процесса синтеза на полноту протекания реакции и некоторые характеристики и свойства В₄С

Показано, что синтез карбида бора с использованием нановолокнистого углерода возможно осуществлять при температуре 1800°C в течение 15 минут. Увеличение продолжительности синтеза до 40 минут приводит к увеличению размеров кристаллитов образца, размер частиц меняется незначительно.

Оптимизация параметров синтеза порошка карбида бора выполнялась методом направленного планирования экспериментов (полуреплика 2³). В качестве параметра оптимизации выбрали размер образуемых частиц и агрегатов (у₂); варьируемые факторы – время нагрева печи до 1800°C (мин) – x₁; продолжительность выдержки при 1800°C (мин) – x₂, способ измельчения углеродного материала (таблица 1).

Таблица 1 – Матрица планирования и результаты опытов при синтезе В₄С

№ опыта	Факторы						Параметры оптимизации
	x ₁		x ₂		x ₃		у
1	10	–	15	–	Измельчение углерода в шаровой мельнице	+	4,24
2	30	+	25	+		+	2,88
3	10	–	25	+	Измельчение углерода в ступке	–	4,51
4	30	+	15	–		–	3,87

Уравнение регрессии для параметра оптимизации приобретает вид

$$y = 3,88 - 0,51x_1 - 0,19x_2 - 0,32x_3 \quad (1)$$

На формирование размеров частиц карбида бора в большей мере влияет скорость нагрева и величина удельной поверхности нановолокнистого углерода. Высокоэнергетическое измельчение нановолокнистого углерода приводит к росту удельной поверхности, и как следствие облегчению процесса диффузии бора в углерод. При снижении скорости нагрева это приводит к формированию более мелких частиц В₄С. Ввиду того, что значения коэффициентов регрессии невелики, можно предположить, что данные факторы влияют на размеры частиц незначительно.

Сравнение полученных образцов с В₄С, полученным на основе сажи показало, что использование сажи приводит к загрязнению продукта реакции остатками реагентов (реакция при тех же условиях проходит не полностью). Полученный на основе нановолокнистого углерода В₄С использовался для синтеза CrB₂.

3.5 Изучение влияния методики приготовления шихты на морфологию и свойства Cr₃C₂

Влияние способа измельчения НВУ на морфологию частиц карбида хрома

Показано, что на полноту прохождения реакции образования высшего карбида хрома (Cr_3C_2) влияет реакционная способность углеродного реагента. По результатам РФА установлено, что использование нановолокнистого углерода с более развитой удельной поверхностью ($160 \text{ м}^2/\text{г}$), за счет хорошего контакта фаз и облегчения диффузии реагентов приводит к полному протеканию реакции при заданных параметрах (температура синтеза 1300°C , продолжительность 30 минут) и формированию более крупных частиц, образующих агрегаты.

Влияние способа смешения компонентов шихты на морфологию частиц карбида хрома

Изучение влияния методики приготовления шихты, в частности смешивания компонентов, показало, что использование шаровой планетарной мельницы (ускорения шаров 15 g, время 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150) способствует снижению содержания фазы Cr_7C_3 и, следовательно, увеличивает выход продукта по сравнению с простым смешиванием в шаровой мельнице. Показано, что увеличение интенсивности при перемешивании в шаровой планетарной мельнице способствует снижению размеров частиц (2-4 мкм) по сравнению с шаровой мельницей. Оба эффекта можно связать увеличением гомогенизации полученной шихты.

Дополнительные эксперименты по варьированию параметров смешивания шихты в шаровой планетарной мельнице (ускорения шаров менялось в диапазоне 15-20 g, с шагом 2,5 g; продолжительность перемешивания составляла 2, 5 и 10 минут) показали, что с увеличением ускорения шаров при обработке шихты наблюдается рост размеров отдельных частиц от 1-2 мкм (15 g) до 2-4 мкм (20 g) (рисунок 1). Самые большие частицы (3-5 мкм) характерны для образца с ускорением шаров 17,5 g. Однофазный продукт (Cr_3C_2) был получен при ускорении шаров 20 g. Продолжительность смешения не оказывает значительного влияния на фазовый состав получаемых продуктов. Оптимальными параметрами приготовления шихты были определены: ускорение 20g, продолжительность 5 минут.

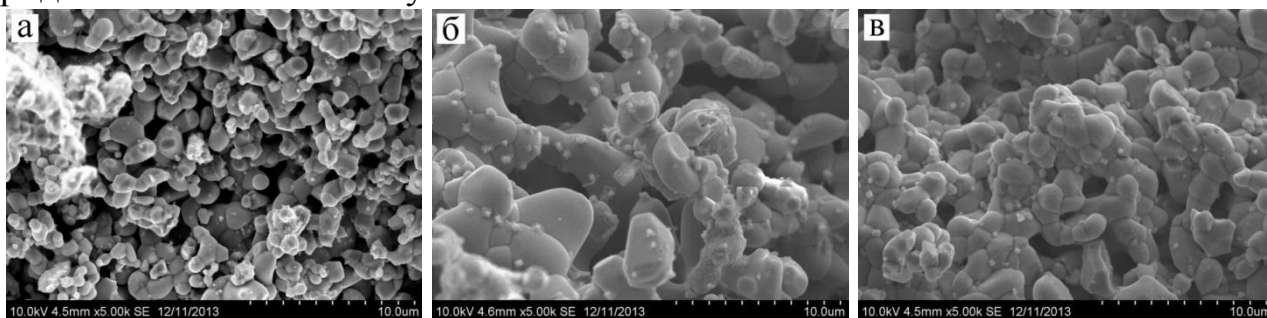


Рисунок 1 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома: а) 15g-10мин; б) 17,5g-10 мин; в) 20g-10 мин

Изучение влияния температуры процесса синтеза на полноту процесса карбидообразования

Установлено, что при температуре синтеза 900°C существенных изменений в шихте не происходит (скорость реакции мала). При 1100°C появляются первые частицы Cr_3C_2 , которые взаимодействуют с Cr_2O_3 с образованием Cr_7C_3 .

Дальнейшее увеличение температуры до 1300°C ускоряет процесс формирования частиц карбида хрома Cr_3C_2 , которые образуют агрегаты. При температуре 1500°C частицы карбида начинают сплавляться и образуют плотные агломераты (рисунок 2). Оптимальной температурой синтеза микрокристаллического порошка высшего карбида хрома является 1300°C.

Сравнительный эксперимент с использованием в качестве восстановителя сажи показал, что образец помимо фазы Cr_3C_2 содержит фазы Cr_7C_3 и остатки непрореагировавшего Cr_2O_3 . Можно предположить, что использование сажи ввиду более низкой реакционной способности и удельной поверхности (плохой контакт фаз), значительно снижает скорость реакции, что приводит к неполному взаимодействию компонентов.

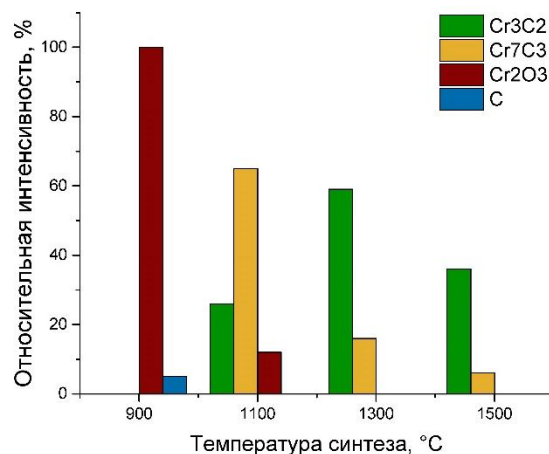


Рисунок 2 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов карбида хрома, синтезированных при разных температурах

3.6 Исследование и оптимизация процесса подготовки шихты и условий проведения синтеза CrB_2

В разделе представлены результаты исследования влияния различных параметров (температура, продолжительность синтеза, способ приготовления шихты) на состав, морфологию и свойства порошка диборида хрома.

Шихта для синтеза образцов готовилась по методике: порошки Cr_2O_3 , B_4C и нановолокнистого углерода с величиной удельной поверхности 160 м²/г, смешивались в мольном соотношении $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 1:1:2$. Затем порошки перемешивались в шаровой мельнице, для обеспечения лучшего контакта фаз. Готовая шихта прогревалась в индукционной печи в среде аргона в течение 30 мин.

Изучение влияния температуры и продолжительности процесса на полноту протекания реакции

Температура начала процесса по расчетам составляет около 900°C. С учетом возможных кинетических затруднений в процессе реакции, было решено проводить синтеза при температурах значительно превышающих расчетное значение: 1300, 1500 и 1700°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 3) при температуре синтеза 1300°C в продуктах находятся фазы CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 . При температуре 1500°C

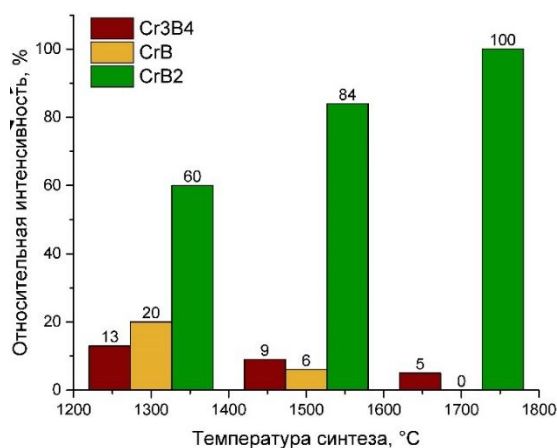


Рисунок 3 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов боридных фаз при различной температуре синтеза

получены рефлекс фаз CrB , CrB_2 и более интенсивный рефлекс фазы Cr_3B_4 . Предположительно процесс образования CrB_2 проходит через постепенное превращение фаз $\text{CrB} \rightarrow \text{Cr}_3\text{B}_4 \rightarrow \text{CrB}_2$ от низших по содержанию бора к высшим. Несмотря на достаточно низкое расчетное значение температуры начала восстановления оксида до диборида хрома с применением нановолокнистого углерода, температуру реального процесса необходимо поднимать до уровня 1700°C . Увеличение продолжительности синтеза с 15 до 30 минут приводит к исчезновению низших по содержанию бора фаз.

Исследование и оптимизация процесса подготовки шихты и условий проведения карбидоборного процесса для синтеза диборида хрома

Методом направленного планирования экспериментов (полуреплика 2^3) изучалось влияние на реакцию получения CrB_2 таких параметров как: ускорение шаров и время смешивания шихты в шаровой планетарной мельнице, температура синтеза. Параметрами оптимизации выбраны: количество образующихся фаз (y_1) и изменение массы шихты в процессе синтеза (%) – y_2 . В качестве варьируемых факторов использовали: продолжительность смешивания (мин) – x_1 ; ускорение шаров (g) – x_2 ; температура синтеза ($^\circ\text{C}$) – x_3 (таблица 2).

Таблица 2 – Матрица планирования и результаты опытов при синтезе CrB_2

№ опыта	Факторы						Параметры оптимизации	
	x_1		x_2		x_3		y_1	y_2
1	5	–	10	–	1700	+	1	36,18
2	10	+	20	+	1700	+	2	36,02
3	5	–	20	+	1500	–	4	27,91
4	10	+	10	–	1500	–	3	14,92

Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 4) установлено, что полнота прохождения реакции в большей мере зависит от температуры синтеза. Так продукты реакции эксперимента при 1700°C представлены преимущественно целевой фазой – CrB_2 , в то время как синтез при 1500°C приводит к наличию в продуктах промежуточных боридных фаз и остатков реагентов.

Уравнения регрессии для обоих параметров оптимизации:

$$y_1 = 2,5 + 0,5x_2 - 1x_3 \quad (2)$$

$$y_2 = 28,76 - 3,29x_1 + 3,21x_2 + 7,34x_3 \quad (3)$$

Из полученных уравнений регрессии (уравнения 2 и 3) вытекает, что увеличение выхода целевой фазы CrB_2 возможно преимущественно за счет увеличения температуры синтеза. Увеличение ускорения шаров при обработке в шаровой планетарной мельнице и снижение времени перемешивания так же способствуют более полному протеканию реакции, но в меньшей степени.

По результатам крутого восхождения было установлено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура синтеза 1700°C , продолжительность синтеза 30 мин, параметры смешения шихты в шаровой планетарной мельнице: ускорение 10 g, продолжительность 5 минут.

Использование сажи в качестве углеродного реагента в сравнительном эксперименте показало, что конечный продукт представляет собой смесь двух фаз боридов хрома: CrB_2 и Cr_3B_4 . Также на дифрактограмме присутствует слабый пик, соответствующий непрореагировавшему углероду. Ввиду низкого значения удельной поверхности и, следовательно, более низкой реакционной способности сажа значительно снижает скорость реакции.

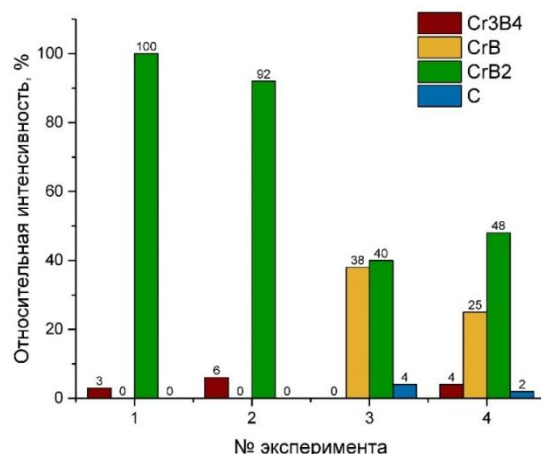


Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов боридов хрома полученных при направленном планировании экспериментов

В четвертой главе (Исследование характеристик и свойств микроразмерных порошков B_4C , Cr_3C_2 , CrB_2) приведены результаты исследований характеристик и свойств синтезированных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома.

4.1 Исследование характеристик и свойств, полученных образцов B_4C

Полученные образцы карбида бора обладают значительной чистотой. По результатам химического анализа и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа содержание примесей в образцах на уровне 1,5 %. Увеличение продолжительности синтеза с 15 до 40 минут снижает количество примесей тяжелых элементов (Ni, Ti, Al, Ca, Si, S, Mn) в образце практически в два раза (с 1 до 0,5%).

Размеры частиц и агрегатов синтезированных порошков по данным ПЭМ и гранулометрических исследований отличаются несущественно и составляют 0,5-2 мкм (по результатам ПЭМ, рисунок 5) и 4,2-5,5 мкм (седиментационный анализ). Поскольку реакция карбидообразования осуществляется предположительно за счет диффузии бора в углерод, размер частиц карбида определяется размерами исходных частиц нановолокнистого углерода, которые отличаются не значительно. При уменьшении скорости нагрева шихты значение среднего размера частиц образца несколько увеличивается (от 4,2 до 4,5 мкм).

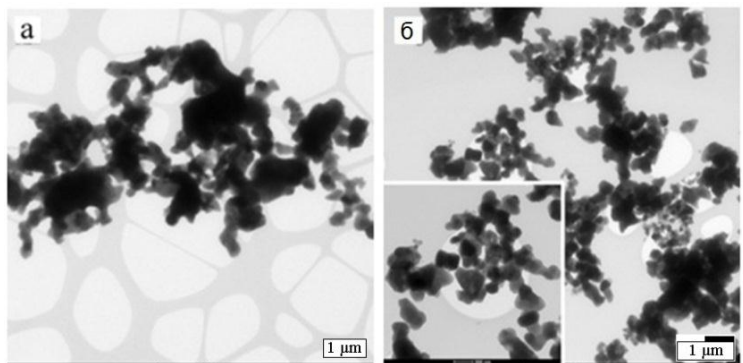


Рисунок 5 – ПЭМ снимки образцов B_4C : а) образец, полученный с использованием НБУ-1 ($S_{уд} \sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$); б) образец, полученный с использованием НБУ-2 ($S_{уд} \sim 160 \text{ м}^2/\text{г}$)

Результаты исследования удельной поверхности образцов показали, что использование нановолокнистого углерода с более развитой удельной поверхностью ($160 \text{ м}^2/\text{г}$) способствует формированию более развитой поверхности карбида ($12\text{-}17 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с образцами на базе нановолокон с меньшей удельной поверхностью ($8\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$).

Температуры начала окисления порошков карбида бора составляют примерно $440\text{-}540^\circ\text{C}$ и зависят от удельной поверхности образцов и, соответственно, от удельной поверхности исходного углерода. Использование нановолокнистого углерода более низкой удельной поверхностью (большим размером частиц) приводит к росту температуры начала окисления (примерно на $60\text{-}80^\circ\text{C}$).

4.2 Исследование характеристик и свойств, полученных образцов Cr_3C_2

По результатам экспериментов показано, что на размер получаемых частиц Cr_3C_2 влияет способ смешивания компонентов шихты (удельная поверхность углеродного материала оказывает меньшее влияние). Применение шаровой планетарной мельницы при смешивании шихты влечет за собой рост размеров частиц и агрегатов (по данным гранулометрического анализа), одновременно с уменьшением значения удельной поверхности порошков карбида. При ускорении шаров шаровой мельницы выше 15 г размеры частиц и агрегатов достигают $8,7 \text{ мкм}$ (по результатам гранулометрических исследований), удельная поверхность – $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$, при смешивании в шаровой мельнице: размеры частиц/агрегатов на уровне $7,7 \text{ мкм}$, удельная поверхность – $4,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследование чистоты образцов выявило, что все образцы содержат примеси на уровне 2% и их количество не зависит от способа получения образцов. Термическая стойкость образцов определяется размерами частиц и, следовательно, зависит от способа получения шихты. Это может свидетельствовать, что способ смешения реагентов влияет не только на размер частиц карбида хрома, но и на их структуру (она становится более упорядоченной). Температура начала окисления порошков карбида хрома варьируется в диапазоне $510\text{-}550^\circ\text{C}$ и сопоставима со стойкостью порошков с размерами $10\text{-}50 \text{ мкм}$.

4.3 Исследование характеристик и свойств, полученных образцов CrB_2

По результатам элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии, показали, что образцы состоят преимущественно из хрома и бора, содержание примесей на уровне 2% .

Рост температуры синтеза от 1300 до 1700°C закономерно приводит к формированию более крупных частиц боридов (от $0,5$ до 5 мкм). В меньшей степени на размер частиц влияет способ смешивания шихты. Установлено, что предварительное перемешивание компонентов шихты в шаровой планетарной мельнице приводит к формированию значительно более крупных частиц и агрегатов диборида хрома ($7,8\text{-}11 \text{ мкм}$), несколько меняет их морфологию (осколочная форма частиц) (рисунок 6), что снижает удельную поверхность с $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (смешивание в шаровой мельнице) до $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Это можно связать с более слабой гомогенизацией (подтверждено снимками РЭМ) и, вероятно, с увеличением

степени агрегации компонентов шихты, что особенно проявляется при более длительной и более интенсивной механической обработке исходной шихты.

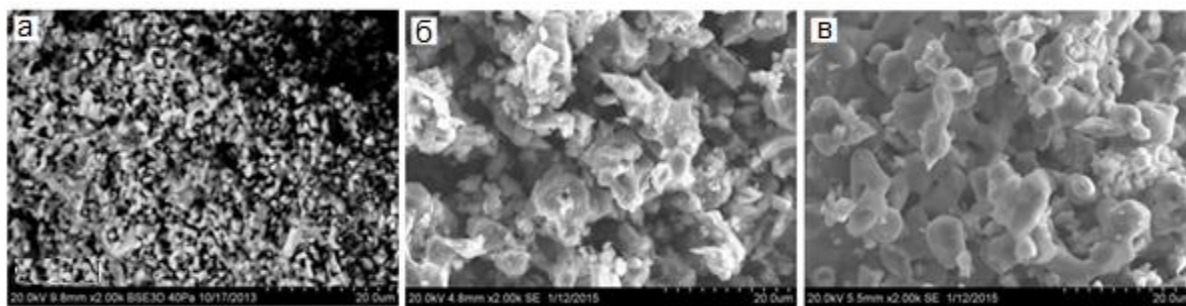


Рисунок 6 – Снимки РЭМ образцов диборида хрома: а) образец, полученный при перемешивании шихты в шаровой мельнице; б) образец, полученный при смешивании шихты в шаровой планетарной мельнице – 5 мин; в) образец, полученный при смешивании шихты в шаровой планетарной мельнице – 10 мин

Температура начала окисления синтезированных диборидов хрома, согласно данным термического анализа, составила 430-450°C. Наличие нескольких экзотермических пиков на ДСК-кривых образцов свидетельствуют о сложном, возможно, многостадийном процессе окисления диборида хрома с образованием промежуточных соединений.

4.4 Изучение микроструктуры и свойств керамики на основе микроразмерных порошков карбидов бора и хрома

На основе порошков V_4C и смеси $V_4C + 6\% \text{ мас. } Cr_3C_2$ были получены образцы высокоплотной керамики, полученной методом горячего прессования. Параметры получения образцов керамики составили: температура 1800-2000°C (температура снижена на 150-200°C), давление прессования 35 МПа. По результатам исследования структуры скола керамических образцов было установлено, что полученная керамика обладает высокой плотностью (практическое отсутствие открытых пор на поверхностях сколов), межзеренные границы практически неразличимы. Плотность образцов составила 95-96% от теоретического значения. Величина микротвердости для образца керамики из V_4C – $41 \pm 3,2$ ГПа, для образца керамики $V_4C + 6\% \text{ мас. } Cr_3C_2$ – $46 \pm 2,8$ ГПа. Сделан вывод, что использование полидисперсного микроразмерного порошка V_4C позволяет получить высокоплотную керамику со значительной микротвердостью при пониженных параметрах процесса.

В пятой главе (Разработка технологических процессов синтеза высокодисперсных порошков V_4C , Cr_3C_2 , CrB_2) приведен предварительный расчет себестоимости и цены синтезированных соединений (таблица 3), составлены принципиальные технологические схемы получения порошков V_4C , Cr_3C_2 , CrB_2 .

При сравнении цен и характеристик аналогичных соединений зарубежных и отечественных поставщиков, было установлено, что получаемые порошки незначительно уступают в чистоте промышленным аналогам, но являются значительно более дешевыми. Помимо этого, порошки группы компаний Googfellow имеют размер частиц менее 45 мкм, то есть менее дисперсны. Можно

сделать вывод, что получаемые с использованием нановолокнистого углерода порошки тугоплавких соединений (B_4C , Cr_3C_2 , CrB_2) могут найти применение в тех областях техники, где требуются микроразмерные порошки в небольших количествах, а очень высокая их чистота несущественна.

Таблица 3 – Сравнительные показатели процессов изготовления тугоплавких соединений

Тугоплавкое соединение	Ежемесячный выпуск, кг	Цена (с НДС 20%) 1 кг, руб	Цена группы компании Goodfellow за 500 г/ 1000 г, руб
B_4C	2,1	40133	33636 / 67272
Cr_3C_2	2,142	15444	40039 / 80078
CrB_2	2,219	32768	22111 / 44222

На рисунке 7 представлены принципиальные химико-технологические схемы процессов синтеза порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома.

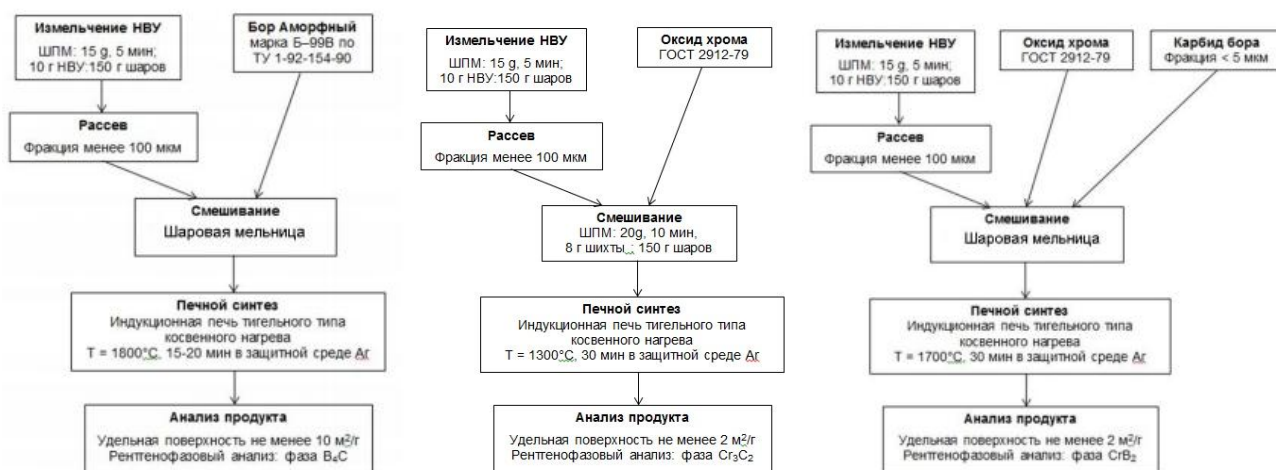


Рисунок 7 – Принципиальные технологические схемы процессов синтеза: а) B_4C ; б) Cr_3C_2 ; в) CrB_2

Основными стадиями процессов получения порошков тугоплавких соединений являются: измельчение нановолокнистого углерода (параметры измельчения в шаровой планетарной мельнице: ускорение шаров 15 g, продолжительность измельчения 5 минут, отношение массы углерода к массе шаров 10:150); отбор фракции <100 мкм; смешивание всех компонентов шихты, взятых по стехиометрии (B_4C и CrB_2 – смешивание в шаровой мельнице; Cr_3C_2 – смешивание в шаровой планетарной мельнице: ускорение – 20 g, время – 5 минут); печной синтез при оптимальных температурных параметрах и времени выдержки (B_4C – 1800°C, 20 минут; Cr_3C_2 – 1300°C, 30 минут; CrB_2 – 1700°C, 25 минут); контроль качества (анализ фазового состава и дисперсности).

ВЫВОДЫ

1. Использование нановолокнистого углерода для получения карбида бора методом синтеза из элементов и карбида хрома карботермическим методом, за счет высокой реакционной способности приводит к снижению температуры реакции в среднем на 150–200°C и понижению оптимальной температуры процесса до 1800°C для синтеза карбида бора (в течение 15 минут), и до 1300°C при синтезе карбида хрома (в течение 30 минут); для синтеза диборида хрома карбидоборным методом приводит к сокращению времени реакции от 2 часов до 15-30 минут при температуре процесса 1700°C. Полученные порошки обладают высокой дисперсностью (средний размер частиц B_4C 3,9-5,5 мкм, Cr_3C_2 7,7-8,7 мкм, CrB_2 7,7-11,1 мкм) и чистотой (количество примесей не более 2%).

2. Размер частиц синтезируемого порошка карбида бора зависит от величины удельной поверхности (размеров частиц) исходного углеродного материала (нановолокнистого углерода) и преимущественно составляет 0,5-2 мкм. Использование нановолокнистого с большей величиной удельной поверхности приводит к уменьшению размеров частиц (до 0,5-1 мкм). Средний размер агрегатов карбида бора зависит от скорости нагрева шихты до температуры синтеза и составляет менее 5 мкм, с понижением скорости нагрева размеры агрегатов уменьшаются (до 3 мкм).

3. Полнота протекания процесса карботермического восстановления оксида хрома и формирование преимущественно однофазного Cr_3C_2 в значительной мере зависит от размеров частиц и удельной поверхности углеродного материала, а также метода смешения (степени гомогенизации) исходной шихты. Использование интенсивного измельчения углеродного материала в шаровой планетарной мельнице, приводящего к увеличению удельной поверхности и реакционной способности, способствует более полному протеканию реакции ввиду лучшего контакта фаз, с образованием преимущественно фазы Cr_3C_2 и формированию более крупных частиц карбида хрома. Увеличение ускорения шаров от 5g до 20g, и продолжительности смешения от 5 до 10-15 мин (отношение массы образца к массе шаров 8:150) при смешивании компонентов шихты позволяет получать карбид хрома с размерами частиц до 5 мкм и чистотой 98%.

4. Процесс синтеза диборида хрома карбидоборным методом невозможно вести при теоретической (термодинамической) температуре начала восстановления (850°C), так как процесс состоит из последовательных этапов формирования низших по содержанию бора боридных фаз и скорость его слишком мала. По этой причине оптимальную температуру процесса необходимо поднимать до 1700°C.

5. Способ смешивания компонентов шихты для получения порошка CrB_2 оказывает значительное влияние на размер и форму синтезированных частиц и полноту прохождения реакции восстановления. Использование шаровой планетарной мельницы при смешивании шихты приводит к менее равномерной

гомогенизации и агрегации частиц исходных компонентов, что способствует увеличению размеров частиц/агрегатов до 5-10 мкм и присутствию низших боридных фаз в продуктах реакции.

6. Стойкость к высокотемпературному окислению порошков тугоплавких соединений находится на уровне стойкости порошков более низкой дисперсности (10-50 мкм), что свидетельствует о значительной чистоте и упорядоченности кристаллической структуры синтезированных соединений. Размер кристаллитов в большей мере определяется условиями синтеза (температура и продолжительность). Температуры начала окисления микроразмерных порошков составляют: карбид бора 530°C, карбид хрома 550°C, диборид хрома 440°C.

7. По результатам технико-экономического расчета предложенные разработанные технологические процессы синтеза микроразмерных порошков тугоплавких соединений позволяют получать порошки более низкой стоимости в сравнении с предлагаемыми зарубежными аналогами, при этом практически не уступая им по основным показателям (дисперсность и чистота).

8. Использование синтезированных микроразмерных порошков карбида бора и карбида хрома ввиду их высокой чистоты и полидисперсности позволяет снижать параметры горячего прессования (снижение температуры на 150-200°C, давление до 35 МПа) при получении высокоплотной прочной керамики (плотность на уровне 96% от теоретической, микротвердость 41-46 ГПа).

По теме диссертации опубликованы следующие работы

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, **К.Д. Дюкова**, В.В. Шинкарев, А.Г. А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские нанотехнологии. – 2013. – т. 8. – № 3-4. – С. 22-27.

2. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов, А.В. Ухина, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Т.М. Крутская, О.В. Нецкина, В.В. Самойленко // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. №3. – С. 3-8

3. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Т.М. Крутская, М.В. Попов, О.В. Нецкина // Перспективные материалы. – 2015. – № 3. – С. 55-62.

4. Крутский, Ю.Л. О коррозионной стойкости высокодисперсных порошков карбидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, Е.В. Антонова, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Т.В. Крутская, О.В. Нецкина, В.В. Кузнецова // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. - 2015. - № 1 (58). - С. 271-281.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации

5. **Дюкова, К.Д.** Синтез смеси высокодисперсных карбида и нитрида бора и изучение ее характеристик / **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов, И.А. Батаев, Ю.Л. Крутский // Материалы XVIII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск : Изд-во ТПУ, 2012. – С. 353-354

6. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсных порошков карбидов бора, титана и хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, **К.Д. Дюкова**, Е.В. Антонова // сб. докладов XVI Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технология, управление, инновации, качество». – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2012. – С. 52-53.

7. **Дюкова, К.Д.** Синтез высокодисперсного карбида бора и исследование его характеристик / **К.Д. Дюкова** А.Г. Баннов // Наука, технологии, инновации: сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. госуд. техн. ун-та, 2012. – Т.4. – С. 181–182.

8. Krutskii, Y.L. Synthesis of titanium and chromium carbides fine powders using carbon nanofibers / Y.L. Krutskii, A.G. Bannov, E.V. Antonova, **K.D. Dyukova**, V.V. Shinkarev, E.A. Maximovskii, A.V. Ukhina, E.A. Soloviov, D.O. Mul, S.Y. Nagavkin // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013). – Ulaanbaatar, 2013. – V. 1. – P.212–217.

9. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Шинкарев, О.В. Нецкина, **К.Д. Дюкова** // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 11 Всерос. науч.-практ. конф. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 281–284.

10. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсных порошков карбидов титана, ванадия и хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, Е.В. Антонова, А.Г. Баннов, Ю.А. Вязьмина // Инновации в машиностроении : тр. 4 междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 296-299.

11. Крутский, Ю.Л. Исследование процесса синтеза диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов // Metallurgy: technology, management, innovation, quality : труды 17 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2013. – С. 121-124.

12. **Дюкова, К.Д.** Синтез высокодисперсного карбида хрома и исследование его характеристик / **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов; науч. рук. Ю. Л. Крутский // Наука. Технологии. Инновации : материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – Ч. 4. – С. 142-143.

13. **Dyukova, K.** Synthesis and investigation of the fine dispersed chromium carbide powder / **K. Dyukova**; sci. ed. Y. Krutskii // Progress through innovation : тез. город. науч.-практ. конф. аспирантов и магистрантов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. – С. 77–78.

14. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров измельчения шихты в шаровой мельнице на морфологию порошка карбида хрома / **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов; науч. рук. Ю.Л. Крутский // Современные техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск : ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 27–28.

15. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров измельчения шихты в шаровой мельнице на морфологию порошка карбида хрома / **К.Д. Дюкова**, науч. рук. Ю.Л. Крутский // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. докл. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: ИМЕТ РАН, 2014 – С. 305-307.

16. Крутский, Ю.Л. Получение порошка карбида хрома с использованием гранулированного нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова** // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ – 2013) : сб. науч. тр. 2 Всерос. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студ. с междунар. участием. – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – Т. 1. – С. 153–156.

17. Дюкова, К.Д. Исследование влияния механоактивации исходной шихты на морфологию и свойства порошка карбида хрома / **К.Д. Дюкова**, Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды 18 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 194-198.

18. Крутский, Ю.Л. Современные тенденции в синтезе тугоплавких карбидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова, В.В. Кузнецова // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды 18 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 88-90.

19. Дюкова, К.Д. Синтез высокодисперсного порошка карбида бора с использованием нановолокнистого углерода / **К.Д. Дюкова** // Сб. тезисов 15-ой Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение. – СПб: Лема.–2014.– С.79-80.

20. Dyukova, K.D. Investigation of Synthesis Parameters Influence on Boron Carbide Powder Properties and Characteristics / **K.D. Dyukova** // Progress through innovations: тез. город. науч.-практ. конф. аспирантов и магистрантов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – С. 95–96.

21. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров синтеза на термические свойства порошка карбида бора / **К.Д. Дюкова** // материалы Международной Российско-Казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015.– С. 70-72.

22. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров механоактивации шихты и температуры карбидоборной реакции на получение порошка диборида хрома [Электронный ресурс] **К.Д. Дюкова**; науч. рук. Ю.Л. Крутский // Проспект Свободный-2015: материалы науч. конф., посвящ. 70-летию Великой Победы. – Красноярск: СФУ, 2015. – С. 25-27.

23. Крутский, Ю.Л. Современные тенденции в синтезе тугоплавких диборидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова // *Металлургия: технологии, инновации, качество* (Металлургия – 2015): тр. 19 междунар. науч.-практ. конф. – Новокузнецк: Издат. центр СибГИУ, 2015. – Ч. 2. – С. 254-258.

Патенты на изобретения

24. Патент РФ на изобретение № 2543902 Способ получения карбида хрома / Крутский Ю.Л., **Дюкова К.Д.**, Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. // Зарегистрирован 03.02.2015.

25. Патент РФ на изобретение № 2549440 Способ получения диборида хрома / Крутский Ю.Л., **Дюкова К.Д.**, Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. // Зарегистрирован 30.03.2015.

26. Патент РФ на изобретение № 2550848 Способ получения карбида бора / Крутский Ю.Л., **Дюкова К.Д.**, Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. // Зарегистрирован 15.04.2015.