

04

Синтез карбида бора электродуговым методом в открытой воздушной среде из углерода различного происхождения

© Р.С. Мартынов,¹ А.Я. Пак,¹ Г.Я. Мамонтов,¹ О.Г. Волокитин,² С.А. Янковский,^{1,3}
А.А. Гумовская,¹ П.В. Поваляев,^{1,3} Ж. Болатова¹

¹ Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

² Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003 Томск, Россия

³ Кузбасский государственный технический университет,
650000 Кемерово, Россия
e-mail: rsm6@tpu.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2022 г.

В окончательной редакции 25 октября 2022 г.

Принято к публикации 27 октября 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных реализации электродугового синтеза карбида бора с использованием в качестве исходного сырья углерода с различной морфологией и различного происхождения: углеродные волокна, чешуйчатый графит, углерод, полученный методом пиролиза отходов растительного происхождения, а именно опилок сосны и шелухи кедровых орехов. Особенностью используемого электродугового метода является его реализация при помощи оригинального плазменного реактора, использующего в качестве рабочей газовой среды атмосферный воздух. Окисление исходного сырья и продуктов синтеза в рабочем цикле реактора предотвращается благодаря генерации в реакционной зоне газов CO и CO₂. Экспериментально показана возможность получения материала, содержащего микронные и субмикронные кристаллы карбида бора в графитовой матрице. Представлены сведения об особенностях окислительных процессов полученных материалов в сравнении с коммерческими образцами карбида бора.

Ключевые слова: карбид бора, электродуговой синтез, углеродные волокна, чешуйчатый графит, углерод растительного происхождения.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54065.183-22

Введение

Карбид бора является известным сверхтвердым материалом, применяемым в различных областях науки и техники [1]. Карбиды бора характеризуются широкой областью гомогенности, высокой твердостью (до 35 GPa), относительно низкой плотностью 2.52 g/cm³ [2]. Наиболее распространенным подходом к синтезу карбида бора является карботермическое и магнетермическое восстановление с использованием печей различного принципа действия [1,3], а также метод спекания [4]. Менее распространенными, но известными, являются подходы, которые базируются на генерации ионных [5] и электронных [6] высокоинтенсивных потоков энергии, плазменных струй [7], достижении высокого давления [8]. Широко известны различные композиты на основе карбида бора и некоторых специфических морфологических типов углеродных материалов, например, углеродных волокон [9–11]. Такие материалы могут проявлять анизотропию свойств [12,13], которая во многом задается углеродной матрицей, на которой формируются кристаллы карбида бора. В последние годы уделяется значительное внимание использованию

возобновляемого сырья в виде углерода, полученного в результате переработки биомассы растительного происхождения [14,15]. Часто используются различные породы древесины и отходы деревообрабатывающего производства в качестве источника углерода для синтеза так называемых биоморфных карбидов [16,17]. Наибольший объем публикаций в области синтеза и исследования свойств биоморфных карбидов посвящен карбиду кремния — 90% общего объема публикаций, 5% работ посвящены карбиду титана, 3% — карбиду циркония, на долю остальных карбидов приходится лишь 2% [18]. Использование прекурсоров растительной природы или углерода, полученного из отходов, с одной стороны, позволяет обеспечить процессы синтеза возобновляемым сырьем (что особенно актуально в концепции снижения углеродного следа [19]), с другой — позволяет в некоторых случаях добиться особой морфологии и специфических свойств получаемого карбида или композита на его основе [20]. Очевидно, что широкое многообразие природных форм и всевозможных отходов, которые могут быть использованы как источники углерода, открывают широкие возможности для синтеза материалов с особой морфологией. Таким

образом, целью настоящей работы является получение материалов на основе карбида бора с использованием углеродного сырья различного происхождения и морфологии.

1. Материалы и методы

В составе исходного сырья использовалось два коммерческих вида углерода — чешуйчатый ориентированный графит (Heerani Tools Store, Китай) и углеродные микроразмерные волокна (Heerani Tools Store, Китай), а также два вида углерода растительного происхождения, полученных из опилок сосны и из шелухи кедровых орехов методом пиролиза.

Каждый вид исходной биомассы предварительно измельчался до характерных размеров (остаток на сите 200–500 μm). Подготовленные аналитические пробы опилок и шелухи кедровых орехов по отдельности взвешивались на аналитических весах VIBRA HT-224RCE, масса каждой навески биомассы составляла 200 г. Опилки сосны помещались в термостойкий оцинкованный контейнер с полным заполнением его пространства и накрывались плотно крышкой. В идентичный контейнер помещалась навеска шелухи кедровых орехов. Два подготовленных контейнера устанавливались в терморегулируемую печь ПМ-1400 с точностью регулирования температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Нагрев температуры в печи осуществлялся со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{min}$ до достижения заданного значения (600°C), время выдержки составляло один астрономический час, далее поддержание температуры отключалось, и терморегулируемая печь охлаждалась естественным путем до комнатной температуры. Полученный биоуглерод из каждого контейнера извлекался, выполнялось его взвешивание. Далее навески полученного биоуглерода расфасовывались и передавались для последующих исследований.

Каждый вид углерода смешивался с порошком аморфного бора (Heerani Tools Store, Китай) в шаровой мельнице Horiba Sample SpexPrep в течение 30 min. Готовилось два типа смесей: 1) — стехиометричная смесь бора и ультрадисперсного углерода марки „Сибунит“ — для первой серии экспериментов в целях отработки режимов дугового реактора; 2) — с двукратным избытком углерода в целях обеспечения возможностей сохранения признаков морфологии исходного сырья после процесса синтеза.

Полученные смеси загружались в графитовый тигель, в который заводились горизонтально графитовые цилиндрические анод и катод, выполненные в форме стержней диаметром 8 mm. Исходные реагенты дополнительно были накрыты войлочной прокладкой, затем нагревались воздействием плазмы дугового разряда постоянного тока в плазменном реакторе [21,22] при предустановленной на источнике силе тока 200 А и продолжительности нагрева до 45 s. Интенсивность термического воздействия

регулировалась изменением расстояния от дугового разряда (продольной оси анода и катода) до дна графитового тигля, на котором расположены исходные смеси. Конкретные конструктивные особенности реактора и его режимы работы выбраны исходя из реализованных ранее работ по получению карбида бора электродуговым методом [23]. После плазменного воздействия и остывания элементов дугового реактора полученные материалы извлекались из графитовых тиглей и анализировались.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Растровая электронная микроскопия проводилась на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU (ТГУ) с приставкой энергодисперсионного анализа и на микроскопе Hitachi TM3000. Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе JEOL JEM 2100F (пробоподготовка проводилась приготовлением спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне).

Исследование термического разложения полученных образцов карбида бора осуществлялось с помощью дифференциального термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). Анализ проводился при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$ в корундовом тигле с перфорированной крышкой до температуры 1000°C с целью полного его окисления. Образец массой примерно 20 mg распределялся равномерно по дну тигля и помещался в поток окислительной среды (воздух). Скорость газового потока составляла 150 ml/min. Все исследования проводились в условиях атмосферного давления. Сравнительная оценка параметров процесса термического преобразования образцов карбида бора осуществлялась на основании физических величин (температура, время и скорость процесса), вычисленных графическим методом с помощью термогравиметрических (ТГ), дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) и дифференциальных сканирующих калориметрических (ДСК) кривых [24].

2. Результаты и обсуждение

В процессе плазменной обработки исходных смесей бора и углерода с различной морфологией фактически измеренная сила тока составила до $\sim 160\text{ A}$ на дуговой стадии при напряжении на электродах $\sim 40\text{ V}$. Средняя мощность на рабочем интервале составила не более $\sim 6\text{ kW}$, что обеспечило выделение энергии до $\sim 230\text{ kJ}$. Температура внешней стенки графитового тигля в рабочем цикле достигает $\sim 1800^\circ\text{C}$. На рис. 1 представлена принципиальная схема плазменного реактора и фотограмма процесса синтеза.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных четырех типов порошков с использованием различных источников углерода: чешуйчатый графит, углеродные волокна, углерод, полученных методом пиролиза из шелухи кедровых орехов и из сосновых опилок. Для всех картин рентгеновской дифракции харак-

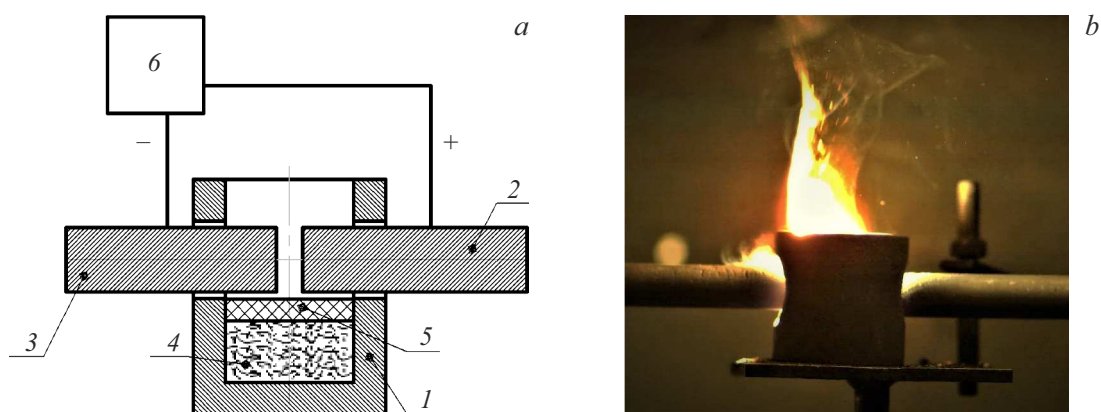


Рис. 1. *a* — схема реактора в разрезе: 1 — тигель, 2 — анод, 3 — катод, 4 — смесь исходных реагентов, 5 — прокладка из войлока, 6 — источник постоянного тока; *b* — фотограмма процесса синтеза.

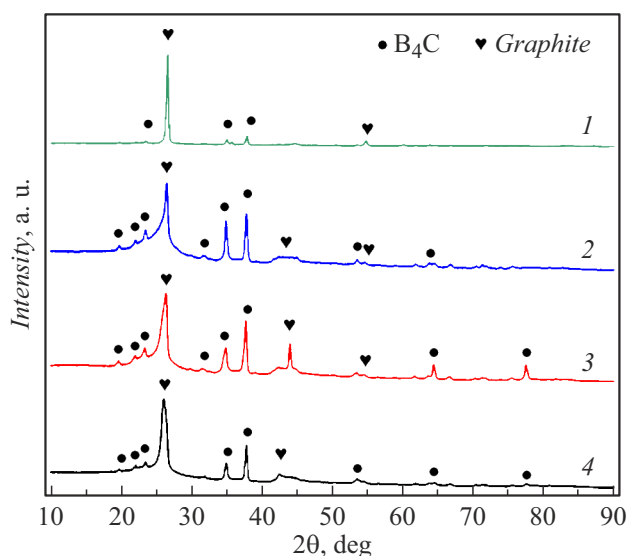


Рис. 2. Типичные картины рентгеновской дифракции полученных материалов с использованием в качестве исходного сырья различных видов углеродных материалов: 1 — чешуйчатый графит, 2 — углеродные волокна, 3 — пиролизированная шелуха кедровых орехов, 4 — пиролизированные сосновые опилки.

терно присутствие двух основных кристаллических фаз: графита и карбида бора. На каждой картине рентгеновской дифракции идентифицируется множество дифракционных максимумов, в частности, в областях $\sim 19.65^\circ$, $\sim 22.02^\circ$, $\sim 23.45^\circ$, $\sim 31.83^\circ$, $\sim 34.90^\circ$, $\sim 37.69^\circ$, соответствующих кристаллической структуре карбида бора B_4C . Фаза графита отчетливо идентифицируется по наличию дифракционного максимума на $\sim 26.6^\circ$. Форма данного максимума и соотношение интенсивностей главных максимумов графита и карбида бора отличаются на всех пяти типичных картинах рентгеновской дифракции. Это, в первую очередь, можно объяснить различной природой используемого в качестве исходного сырья уг-

лерода, характеризующегося различным соотношением кристаллической и аморфной составляющей, морфологическими особенностями, наличием преимущественной ориентации. Также следует отметить, что обозначенная фаза карбида бора идентифицирована как $B_{12}C_3$ (B_4C) весьма условно ввиду известной широкой области гомогенности карбидов бора и практически не идентифицируемыми отличиями между эталонными и экспериментальными картинами рентгеновской дифракции карбидов бора со стехиометрией как B_4C , так и $B_{13}C_2$.

На рис. 3 представлены результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа химического состава полученных материалов. В продуктах синтеза можно идентифицировать скопления частиц с размерами порядка несколько сотен микрометров. Однозначно идентифицируются плоские частицы в образцах, полученных из ориентированного графита, удлиненные цилиндрические объекты в образцах, полученных из углеродных волокон. Во всех случаях просматривается углеродная матрица, на поверхности которой формируются микроразмерные частицы карбида бора. При этом признаки биоморфной структуры в образцах, полученных с использованием углерода биологического происхождения, не обнаружены.

Во всех образцах идентифицируется бор и углерод примерно в равных атомных долях, а также можно идентифицировать наличие примесей (кислород, кремний, алюминий, магний) с незначительным содержанием. Избыток углерода можно объяснить избытком этого элемента в составе исходного сырья (по сравнению со стехиометрическим составом $B_{12}C_3$ (B_4C)), а также возможными погрешностями метода энергодисперсионного анализа, вызванных неравномерностью распределения частиц в продуктах синтеза и наличием углерода в подложке при проведении микроскопии. Кислород может присутствовать ввиду возможного поверхностного окисления частиц. Следы магния могут присутствовать ввиду его наличия в исходном сырье, так как этот металл используется при производстве бора. Присутствие крем-

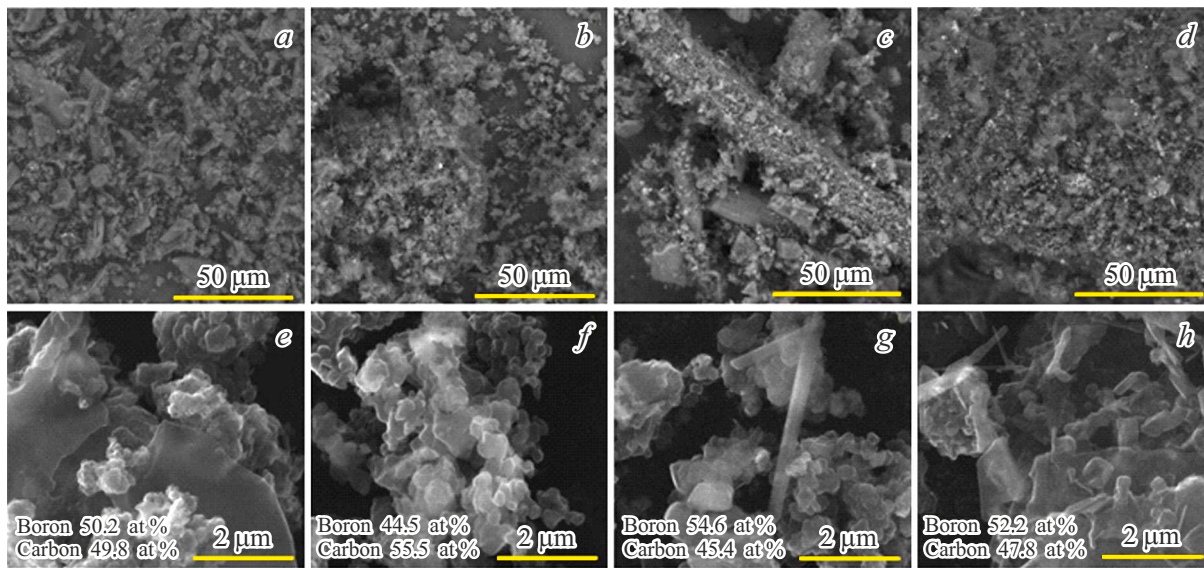


Рис. 3. Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образцов, полученных с использованием: *a, e* — углерода, полученного из сосновых опилок; *b, f* — углерода, полученного из шелухи кедровых орехов; *c, g* — углеродных волокон; *d, h* — ориентированного чешуйчатого графита.

Таблица 1. Сравнение эталонных и экспериментально определенных по данным SAED межплоскостных расстояний d , Å

№	Рис. 4, <i>b</i>	Эталон $B_{12}C_3$ (B_4C) № 35-798	Эталон C № 1-640
1	4.47	4.52	—
2	3.98	4.05	—
3	3.46	—	3.39
4	2.58	2.58	—
5	2.40	2.39	—
6	1.88	1.90	—
7	1.74	1.76	—
8	1.61	1.62	1.69
9	1.46	1.47	—
10	1.32	1.32	1.32

ния и алюминия в малых долях может быть объяснено наличием оксидов кремния и алюминия практически повсеместно, в частности, в составе материалов, полученных из биомассы.

На рис. 4 представлены типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов. В составе продукта синтеза обнаружены субмикронные частицы с признаками огранки *1* на рис. 4, *a*, которые характеризуются структурой, соответствующей карбиду бора (табл. 1). В режиме прямого разрешения можно увидеть семейства плоскостей с межплос-

костными расстояниями ~ 4.52 и ~ 4.10 Å, что также близко к структуре карбида бора. Частицы покрыты графитовой оболочкой с межплоскостным расстоянием около ~ 3.50 Å. Также в продуктах синтеза идентифицируются объекты с размерами несколько сотен нанометров со структурой графита *2* на рис. 4, *a*. При смещении апертурной диафрагмы в область рефлекса, соответствующего размерам межплоскостных расстояний ~ 3.40 – 3.60 Å, получены темнопольные ПЭМ-снимки, в которых подсвечиваются оболочки частиц (*1*, рис. 4, *a*), и объекты (*2*, рис. 4, *a*). Данные энергодисперсионного анализа подтверждают наличие углерода и бора в скоплениях частиц *1*, рис. 4, *a*. По данным энергодисперсионного анализа, в подобных скоплениях частиц содержится до 75% масс бора, до 9% масс углерода, до 6% масс кислорода, до 4% масс магния, до 5% масс меди и до 1% прочих химических элементов. Наличие бора и углерода следует считать ожидаемым. Присутствие магния объясняется наличием его в составе исходного бора в количестве нескольких процентов ввиду использования этого металла в производстве бора из его оксида. Присутствие кислорода регистрируется практически во всех образцах любых порошков, хранящихся в воздушной среде; кроме того, кислород, согласно данным картирования химического состава, преимущественно содержится в области скопления магния; карта распределения кислорода не контрастирует с картой распределения бора и углерода. Наличие меди в образцах идентифицируется ввиду того, что из меди изготовлены используемые держатели образцов для просвечивающего электронного микроскопа.

Частицы карбида бора, покрытые оболочкой из графита, могут формироваться ввиду известных физиче-

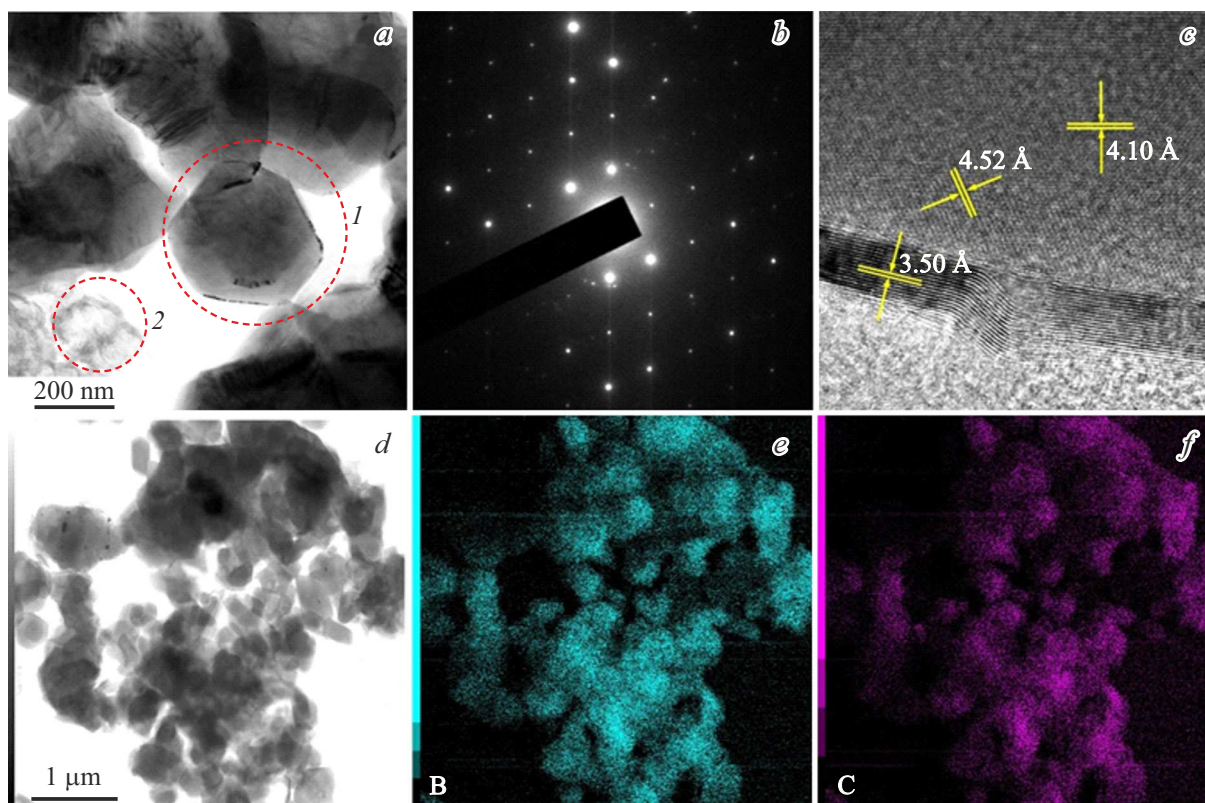


Рис. 4. Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии: *a* — светлопольный TEM-снимок; *b* — SAED с отдельного кристалла; *c* — снимок в режиме прямого разрешения; *d* — светлопольный STEM-снимок скопления для энергодисперсионного анализа; *e* — карта распределения бора; *f* — карта распределения углерода в скоплении частиц.

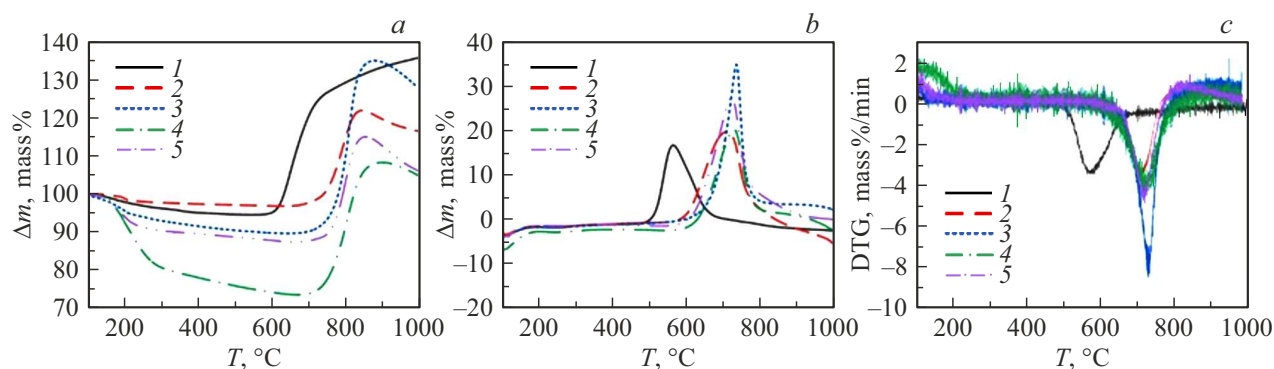


Рис. 5. Данные: *a* — ТГ, *b* — ДСК, *c* — ДТГ процесса окисления полученных образцов карбида бора BC_4 (среда—воздух (100 ml/min), скорость нагрева $10^\circ C/min$, температурный интервал от 100 до $1000^\circ C$); 1 — коммерческий, 2 — шелуха кедрового ореха, 3 — углеродные волокна, 4 — чешуйчатый графит, 5 — сосновые опилки.

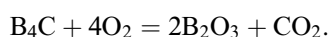
ских процессов кристаллизации материалов с разной температурой плавления. Вероятно, расплав или пар при остывании формирует сначала оболочку из графита, внутри которой присутствует жидкий материал с бором и углеродом, при кристаллизации образующий ядро частицы из карбида бора. Наличие частиц со структурой „оболочка—ядро“ характерно для электродуговых методов получения карбидов металлов и неметаллов, в том числе карбида бора, с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока [25–27].

С целью понимания процессов окисления полученных образцов карбида бора, синтезированного на основе различных видов углерода, выполнен дифференциальный термический анализ в окислительной среде. На рис. 5 приведены результаты экспериментальных исследований, ТГ-, ДСК- и ДТГ-кривые карбида бора, синтезированного на основе разных видов углерода. В качестве эталонного образца для сравнения приведены результаты окисления образца коммерческого карбида бора.

Таблица 2. Результаты дифференциального термического анализа синтезированных образцов

Параметры/Источник углерода	Карбид бора				
	Коммерческий	Из шелухи кедровых орехов	Из углеродных волокон	Из чешуйчатого графита	Из сосновых опилок
Начальная температура интенсивного окисления, T_i , °C	600	715	721	709	726
Прирост массы после окисления, %	29	23	44	33	26
Конечная температура интенсивного окисления T_f , °C	725	835	855	871	845
Максимальная скорость реакции w_{max} , wt.% min	-3.38	-3.28	-7.35	-3.40	-4.47
Температура максимальной скорости реакции T_{max} , °C	566	705	729	701	711
Общее время активного окисления, τ_f , min	12.5	12	13.4	16.2	11.9

Окисление карбида бора выполняется согласно известной реакции, которая неоднократно упоминается авторами в работах [28–30]:



Температура начала окисления коммерческого карбида бора начинается при температуре 600°C, что коррелирует с данными, приведенными в работах [28–30]. Температура начала окисления образцов, синтезированных на основе различных видов углерода в настоящей работе, составляет 709–726°C (табл. 1), что значительно выше по сравнению с началом процесса окисления коммерческого карбида бора. Данные ДТГ (рис. 5, табл. 2) позволяют установить, что максимальная скорость окисления синтезированных на основе разных видов углерода протекала в интервале температур 701–729°C и характеризуется мономодальным пиком. Согласно представленной выше реакции, при полном окислении карбида бора набор массы образца может составлять до 150%. Сведения по изменению (увеличению) массы образцов свидетельствуют о неполном окислении образцов карбида бора (табл. 2). В исследуемых составах содержится графит (рис. 2), имеющий свойство термически разлагаться при температурах более 900°C, в результате чего мы и наблюдаем незначительную убыль массы в этом диапазоне температур. Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о том, что синтезированные образцы, полученные с добавлением углерода, выделенного методом пиролиза из различных видов биомассы и графита, обладают более высокой окислительной стойкостью по сравнению с коммерческим карбидом бора. Это явление может быть связано с наличием углеродной матрицы и углеродных оболочек, предотвращающих процессы окисления последнего.

Стоит отметить, что все процессы окисления карбидов бора, синтезированных на основе разных видов углерода,

протекают с существенным выделением энергии по сравнению с коммерческим карбидом бора в диапазоне более высоких температур.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, показывающие возможность получения карбида бора с использованием в качестве исходного сырья углерода различного происхождения, в частности, коммерческого углерода со специальной морфологией, а именно чешуйчатого ориентированного графита и микроразмерных углеродных волокон, а также углерода растительного происхождения, полученного методом пиролиза из шелухи кедровых орехов и сосновых опилок.

Синтезированы материалы на основе карбида бора, графита и углеродов, сформированных методом классического пиролиза из отходов продуктов переработки деловой древесины (сосновых опилок) и отходов пищевой промышленности — кедровой шелухи, которые в ряде случаев наследуют морфологические особенности прекурсоров. При этом не был получен материал, который можно классифицировать как биоморфный карбид бора. Тем не менее изложенные результаты позволяют считать возможным реализацию синтеза карбида бора с вовлечением в производственный цикл отходов, а именно углерода, полученного методом пиролиза из биомассы.

Согласно проведенным оценкам, энергоемкость процесса синтеза данным методом может составлять до 64 (kW · h)/kg, однако вопрос о масштабировании данного процесса (в том числе за счет изменения конструкции безвакуумного плазменного реактора) остается открытым и требует дальнейших исследований.

Таким образом, реализуемый подход одновременно позволяет снизить энергоемкость получаемого материала-

ла по сравнению со своими электродуговыми аналогами за счет снижения расхода электроэнергии на работу вакуумного и газораспределительного оборудования.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках проекта FSWW-2022-0018 (Государственное задание ВУЗам).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Thevenot. J. European Ceramic Society, **6**, 205 (1990). DOI: 10.1016/0955-2219(90)90048-K
- [2] M. Kakiage. J. POWTEC, **221**, 257 (2012). DOI: 10.1016/J.POWTEC.2012.01.010
- [3] M.P.L.N. Rao, G.S. Gupta, P. Manjunath, S. Kumar, A.K. Suri, N. Krishnamurthy, C. Subramanian. J. IJRMHM, **27**, 621 (2009). DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2008.10.004
- [4] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri. CERAM INT, **32**, 227 (2006). DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.02.008
- [5] S. Sasaki. J. STAM, **6**, 181 (2005). DOI: 10.1016/j.stam.2004.11.010
- [6] L.P. Frank. J. APSUSC, **258**, 2639 (2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.110
- [7] A. Mishra. J. APSUSC, **3**(4), 373 (2015). DOI: 10.1016/j.jasc.2015.08.004
- [8] F. Zhang, Zh. Fu, J. Zhang, H. Wang, W. Wang, Yu. Wang, J. Shi. J. CERAMINT, **36**, 1491 (2010). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2010.02.013
- [9] Y. Huang. J. CEJ, **220**, 143 (2013). DOI: 10.1016/J.CEJ.2013.01.059
- [10] I. Solodkyi. J.CERAMINT, **45**, 168 (2019). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2018.09.148
- [11] P.G. Karandikar. Mater. Sci., **29**, 163 (2009). DOI: 10.1002/9780470456286.CH16
- [12] C. Wang. J. CERAMINT, **40**(6), 7915 (2014). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2013.12.139
- [13] D. Zhou, S. Seraphin, J. C. Withers. Chem. Phys. Lett., **234**(1-3), 233 (1995). DOI: 10.1016/0009-2614(95)00039-7
- [14] T.S. Orlova, V.V. Popova, J.Q. Cancap, D.H. Maldonado. J. JEURCERAMSOC, **31**, 1317 (2011). DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.06.015
- [15] Q. Wang. J. PARTIC, **7**, 199 (2009). DOI: 10.1016/j.partic.2009.01.011
- [16] J. Li, Sh. Yu, Min Ge, X. Wei, Y. Qian. J. CERAMINT, **41**, 7853 (2015). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2015.02.122
- [17] A. Gómez-Martín. J. CERAMINT, **42**, 16220 (2016). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.07.151
- [18] M. Yu. J. CERAMINT, **46**, 5536 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.104
- [19] E.O. Ademola, F.O. Bamigboye. *Proceedings of the iSTEAMS Multidisciplinary Cross Border Conference University of Professional Studies* (Accra Ghana, 2016)
- [20] C.A. Eheverria, Farshid Pahlevani, S. Lim, V. Sahajwalla. J. JCLEPRO, **312**, 127808 (2021). DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127808
- [21] A.Ya. Pak, P.S.Grinchuk, A.A. Gumovskaya, Yu.Z. Vassilyeva. J. CERAMINT, **48**(3), 3818 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.165
- [22] A.Y. Pak. J. IJRMHM, **93**, 105343 (2020). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105343
- [23] Р.С. Мартынов, А.Я. Пак, О.Г. Волокитин, Г.Я. Мамонтов. *Устройство для получения порошка на основе карбида бора*. Пат. № 210733 РФ, МПК C01B 32/991 (2017.01) B22F 9/14 (2006.01) СПК C01B 32/991 (2022.02) B22F 9/14 (2022.02). № 2022102107: заявл. 28.02.2022 г., опуб. 28.04.2022.
- [24] K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, V.I. Osipov, S.A. Yankovsky, V.E. Gubin, A.A. Gromov. J. FUEL, **191**, 383 (2017). DOI: 10.1016/J.FUEL.2016.11.087
- [25] L. Xiaogang, Y. Zhou, D. Liu, B. Yang. NRL, **5**, 252 (2010). DOI: 10.1007/s11671-009-9474-8
- [26] D. Zhou, S. Seraphin, J.C. Withers. CHEMICALPL, **234**, 233 (1995). DOI: 10.1016/0009-2614(95)00039-7
- [27] Y. Saito, T. Matsumoto, K. Nishikubo. JCR, **172**, 163 (1997). DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00709-9
- [28] Ю.Л. Крутский, Г.В. Галевский, А.А. Корнилов. Порошковая металлургия, **2**, 47 (1983).
- [29] D. Liang, J.Liu, H. Li. J. Therm. Anal. Calorim., **128**, 1771 (2017). DOI: 10.1007/s10973-016-5989-2
- [30] A. Jain, S. Anthonysamy. J. Therm. Anal. Calorim., **122**, 645 (2015). DOI: 10.1007/s10973-015-4818-3