

**Ozan Coban^{1,2,*}, Mehmet Bugdayci^{3,4}, Serkan Baslayici^{1,4},
M. Ercan Acma¹**

¹Istanbul Technical University,

Metallurgical and Materials Engineering Dep., İstanbul, Turkey

²Istanbul Gedik University, Faculty of Engineering,

Metallurgical and Materials Engineering Dep., İstanbul, Turkey

³Yalova University, Chemical Engineering Dep., Yalova, Turkey

⁴Istanbul Medipol University, Vocational School,

Construction Technology Dep., İstanbul, Turkey

*ozan.coban@gedik.edu.tr

Синтез горіння нанокompозитного порошку V₄C–TiB₂: вплив розміру частинок Mg на саморозповсюджуваний високотемпературний синтез та оптимізація процесу кислотного вилуговування

Досліджено композитні наночастинки V₄C–TiB₂, отримані методом саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу (СВС) в атмосферних умовах з використанням оксидної сировини (V₂O₃, TiO₂) і сажі та магнію як відновників, а також вплив розміру частинок Mg на ефективність СВС. Для видалення небажаних фаз з продуктів СВС було проведено одностадійний та двостадійний процеси вилуговування. У першому процесі вилуговування кислотою HCl температуру та тривалість вилуговування було оптимізовано. В результаті другого процесу вилуговування з додаванням вуглекислоти та H₂O₂ було проведено синтез наночастинок комерційної якості. Результати показали, що збільшення розміру частинок Mg зменшує ефективність СВС, однак використання дуже дрібних частинок Mg знижує його ефективність через випаровування та розсіювання Mg. Оптимальний розмір частинок Mg було визначено як 75–150 нм. Оскільки розмір частинок має значний вплив на видалення Mg боратних фаз, було визначено оптимальну температуру вилуговування – 90 °C, оптимальна тривалість вилуговування становила 60 хв. В результаті оптимізованих процесів вилуговування було синтезовано наночастинки V₄C–TiB₂ чистотою 99,11 %, розміром 193,5 нм і площею поверхні 30,65 м²/г.

Ключові слова: високотемпературний саморозповсюджуючий синтез, карбід бору, диборид титану, композитний порошок, синтез наночастинок.

ВСТУП

Синтез сучасної кераміки має важливе значення для технологічного розвитку завдяки її чудовим механічним, термічним, фізичним і хімічним властивостям. Якщо створювати з таких матеріалів композитні структури, можна домогтися поєднання їхніх чудових властивостей. Для забезпечення такого поєднання в останні роки використовують метод горіння.

Низька густина, висока твердість, стійкість до стирання та міцність, а та-

кож висока стійкість до хімічних речовин і високих температур є багатооб'язючими властивостями V_4C [1–3]. Він використовується в броні, твердих покриттях, ядерних реакціях і як напівпровідник у високотемпературних устаткуваннях [4–9]. Низька в'язкість, низька тепло- та електропровідність, низька здатність до спікання, зумовлені низькою пластичністю та утвореним на його поверхні оксидним шаром, роблять цей матеріал обмеженим у застосуванні [10, 11]. Так само TiB_2 має такі властивості, як високу температуру плавлення, високу твердість і зносостійкість. Хоча ці значення нижчі, ніж у V_4C , він виділяється в'язкістю руйнування, стійкістю до термічного удару та хімічною стабільністю [12–15]. Було продемонстровано, що в'язкість руйнування, зносостійкість і здатність до спікання можна підвищити за допомогою комбінації цих двох матеріалів [11, 16].

Було вивчено багато методів виготовлення V_4C-TiB_2 . Повідомляли про синтез горіння, що активується тепловим і електричним полем [17, 18], бортермічне відновлення [19], карбортермічне відновлення (з використанням борної кислоти, сажі та TiO_2) [20], синтез *in situ* (з використанням борної кислоти, цукру та $C_8H_{20}O_4Ti$ (титан (IV) етанолат)) [21], процес співосадження [22], золь-гель методи [23] (з використанням реагентів V_4C , $TiCl_4$ і Y_2O_3). Синтез горіння є одним із найбільш значущих методів, розроблених для виробництва композитного порошку V_4C-TiB_2 . Він усуває такі недоліки, як потреба у дорогих алкоксидах, тривалий час гелеутворення, висока температура та/або тиск, інтенсивне механічне подрібнення тощо в інших методах. Nikzad та ін. [24] виготовили V_4C-TiB_2 методом СВС з елементарної сировини В, С і Ті з тефлоновим хімічним підсилювачем для підвищення адіабатичної температури. Вони також застосували процес механічної активації. Використання елементарної сировини та хіміко-механічної активації підвищує собівартість продукції. Синтез із оксидної сировини має важливе значення для рентабельного виробництва, але з цього приводу існує дуже мало досліджень. Bahabad та ін. [25] здійснювали виробництво за допомогою процесу об'ємного спалювання СВС з використанням V_2O_3 , TiO_2 , Mg і С. Однак самозаймання забезпечувалося безперервним потоком газу аргону за температури 900 °С, що надзвичайно збільшує вартість процесу. Останнє дослідження, проведене Coban та ін. [26], стосується економічного виробництва наночастинок V_4C-TiB_2 з використанням оксидної сировини в атмосферних умовах методом СВС. Вони досліджували вплив молярних співвідношень С і Mg і стехіометрії заряду на процес СВС. Однак вплив розміру частинок відновника Mg, який є ще одним параметром, треба ще досліджувати.

Розмір частинок відновника має велике значення у синтезі горіння з погляду кінетики. Добре відомо, що зменшення розміру частинок збільшує площу поверхні, що зумовлює більшу ефективність реакції. Для синтезу горіння, окрім термодинаміки, також слід оцінити кінетичні принципи, щоб зрозуміти вплив розміру частинок. На додаток до термодинамічного критерію, висунутого Merzhanov та ін. [27] у 1972 р. й Su та ін. [28] у 2014 р., Xiaoming та ін. висунули новий кінетичний критерій [29] у 2021 р. Вони повідомили, що, особливо у разі твердотілого полум'я (де адіабатична температура нижча за температуру плавлення реагенту, який має нижчу температуру плавлення ($T_{ad}/T_{m,L} < 1$)), відстань дифузії атомів повинна бути вищою за розмір частинок реагентів ($l_{Tad} \geq d$). Цей висновок також показує, що навіть адіабатична температура вища, оскільки розмір частинок зменшується, різниця у відстані дифузії та розмірі частинок збільшується, що спричиняє збільшення швидкості дифузії. Отже, підвищується ефективність горіння. Однак подальше зме-

ншення розміру частинок може спричинити випаровування у разі, якщо адіабатична температура вища за температуру кипіння відновника ($T_{ad} > T_b$). Хоча температура кипіння реагенту вища за адіабатичну температуру, через високий тиск, що виникає під час процесу синтезу горіння, реагенти з дуже дрібним розміром частинок можуть бути втрачені через розсіювання. Тому розмір частинок повинен бути оптимізований для кожної системи. У синтезі горіння розміри частинок реагентів дуже впливають на температуру та час займання, температуру та швидкість горіння, швидкість хвилі горіння, отже, на ефективність синтезу горіння. Azatyan та ін. [30] повідомили, що збільшення розміру частинок Ti спричинило зниження температури горіння та швидкості хвилі горіння в СВС системи Ti–C. Для системи з нижчою адіабатною температурою реакції розмір частинок є дуже ефективним для виникнення горіння. Fan та ін. [31] виявили, що горіння було повним у разі використання Ti з розміром частинок менше 45 мкм, тоді як горіння було неповним у разі використання більш крупного (135–154 мкм) порошку Ti. Zhang та ін. [32] досліджували вплив розміру частинок C у системі Al–Ti–C і виявили, що зменшення розміру частинок збільшує швидкість горіння та зменшує тривалість горіння. Так само для системи Ni–Ti–C Yang та ін. [33] показали, що зменшення розміру частинок C було ефективним для зменшення часу займання та збільшення швидкості хвилі горіння. Для системи TiO₂–B₂O₃–Mg–C таке дослідження має бути головним для вивчення впливу розміру частинок Mg на процес СВС.

Вилуговування застосовують для видалення окислених фаз та інших побічних продуктів, що утворюються після процесу СВС. У літературі описані деякі дослідження щодо оптимізації процесу вилуговування TiB₂ і V₄C, зокрема, [34–38]. İpekçi та ін. [34] досліджували вплив температури вилуговування на хімічний вміст продукту TiB₂, отриманого СВС у системі TiO₂–B₂O₃–Mg. Вони повідомили, що температура вилуговування повинна бути вище 70 °C, щоб видалити фази Mg борату, що утворюються як побічний продукт. Bilgi та ін. [15] повідомили те саме для синтезу TiB₂ об'ємним спалюванням. Demircan та ін. [35] і Turan та ін. [38] оптимізували концентрацію кислоти продукту СВС у разі вилуговування кислотою HCl і визначили концентрацію 9,3 М як оптимальне значення для отримання продукту TiB₂ комерційної якості. Для виробництва V₄C Alkan та ін. [37] повідомили про оптимальну концентрацію кислоти як 12,06 М і співвідношення тверде/рідке як 1/5 за температури 80 °C. Не існує жодного дослідження, окрім дослідження Coban та ін. [26] для оптимізації процесу вилуговування у разі виробництва V₄C–TiB₂ методом СВС. Вони визначили оптимальну концентрацію кислоти як 10,5 М для процесу вилуговування кислотою HCl за температури 90 °C, також досліджували вплив додавання H₂O₂ і вуглекислоти на процес вилуговування. Однак кінцевий продукт все ще включав небажані фази. Необхідно вивчити вплив другого процесу вилуговування та оптимізувати інші параметри, які можуть впливати на процес вилуговування, такі як температура та тривалість.

У цьому дослідженні B₂O₃, TiO₂, сажу та порошок магнію використовували для отримання композитного порошку V₄C–TiB₂ зі стехіометрією заряду 50 %–50 % методом СВС. Досліджено вплив розміру частинок Mg на хімічний вміст продукту СВС. У процесі вилуговування кислотою HCl, що виконують після процесу СВС, температуру вилуговування та тривалість вилуговування також було оптимізовано, а також оптимізовано концентрацію кислоти, що було виконано раніше. Також було досліджено вплив двохстадійно-

го процесу вилуговування на товарну якість продукту. Новизна дослідження полягає у визначенні оптимального розміру частинок Mg та оптимізації параметрів температури та тривалості вилуговування для виробництва V_4C-TiB_2 методом СВС.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Композитні порошки V_4C-TiB_2 було виготовлено за допомогою процесу СВС, який представляє собою тип синтезу горінням. Після процесу СВС було застосовано вилуговування кислотою HCl. Продукти СВС і вилуговані продукти було досліджено за допомогою XRD, SEM і BET аналізу. Блок-схему експериментального дослідження наведено на рис. 1.

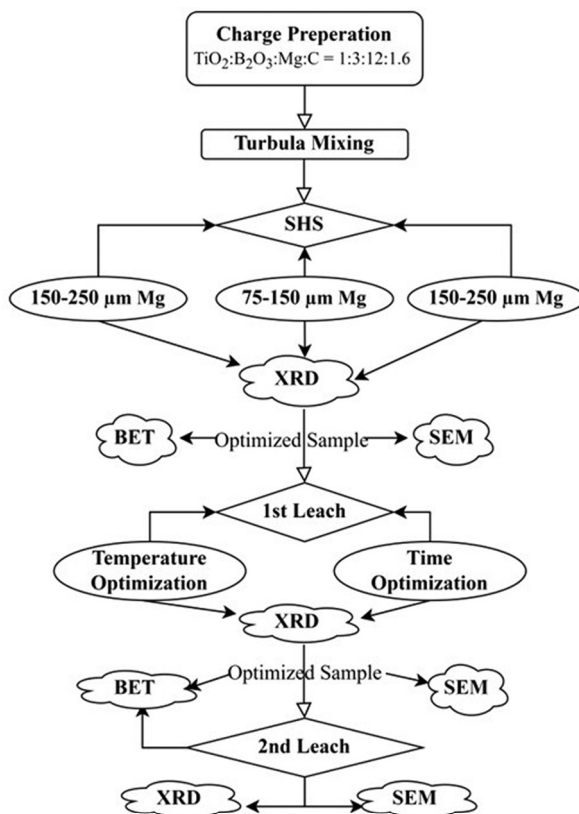
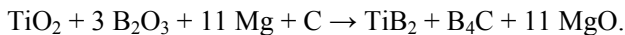


Рис. 1. Блок-схема експериментального дослідження.

Для експериментальних досліджень використовували порошки технічної якості TiO_2 , Mg і B_2O_3 (отримані прожарюванням H_3BO_3 , компанія “Eti Mine”, Туреччина). Чистоту та розмір частинок сировини, використаної в експериментальному дослідженні, наведено в табл. 1. Щоб зрозуміти вплив розміру частинок Mg на хімічний склад продукту СВС, в експериментальних дослідженнях використовували три різні сировини Mg із різними розмірами частинок.

У дослідженні, проведеному Coban та ін. [26], вплив молярного співвідношення Mg і C досліджено за допомогою термохімічного моделювання і оцінено розраховані фази та адіабатичні температури. Оптимізовані молярні співвідношення були визначені як $TiO_2:B_2O_3:Mg:C = 1:3:12:1,6$. Крім того, стехіометрії заряду оптимізовано відповідно до хімічних складів, і найкращі

результати були отримані з 50 % V_4C –50 % TiB_2 . Процеси СВС проведені на основі реакції, наведеної в рівнянні



Таблиця 1. Чистота і розмір частинок сировини, використаної в експериментальному дослідженні

Сировина	Чистота, % (за масою)	Розмір частинки, мкм
Mg	99,7	150–250; 75–150; 10–50
V_2O_3	97	< 53
TiO_2	98,8	< 75
C	98	< 30

Результати термохімічного моделювання показали, що адіабатична температура цієї реакції становить 1807 К. Композитні порошки V_4C – TiB_2 було виготовлено методом СВС шляхом завантаження сировини в ківш у загальній кількості 100 г. Оптимальну стехіометрію реагентів, використаних в експериментальних дослідженнях, наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Стехіометрії реагентів, використаних в експериментальних дослідженнях

Зразок	Молярні співвідношення та стехіометричний відсоток			
	TiO_2	V_2O_3	Mg	C
50 % V_4C –50 % TiB_2	1	3	12 (110 %)	1,6 (160 %)

Після процесів СВС проводили кислотне вилугування, щоб розчинити небажані фази. У дослідженні, проведеному Собан та ін. [26], оптимальну концентрацію HCl було визначено як 10,5 М. У цій роботі було досліджено параметри температури та тривалості, які впливають на процес вилугування. Отже, процеси вилугування проводили в умовах, наведених у табл. 3. Після процесу вилугування першої стадії було виявлено, що хімічний склад не є бажаним для промислового використання через високу кількість залишкових фаз Mg, MgO та Mg борату. Для того, щоб розчинити ці фази, було застосовано другу стадію вилугування. Однак другий процес вилугування застосовували як модифіковане вилугування, яке включало додавання вуглекислоти та H_2O_2 . У табл. 3 представлено експериментальні умови другого вилугування. Причину застосування цього типу процесу вилугування пояснили Собан та ін. [26], оскільки додавання вуглекислоти та H_2O_2 збільшило розчинення TiO_2 та Mg.

В експериментальних дослідженнях підготовлену сировину змішували в міксері Turbula протягом 10 хв, осушували за температури 105 °C протягом 2 год, а потім їх завантажували в мідний тигель з внутрішнім діаметром 10 см і товщиною 2 см. Завдяки високій термостійкості та високій ударній в'язкості мідні тиглі для процесів СВС використовували у багатьох дослідженнях [39–41]. Дріт Cr–Ni, який підключали до джерела постійного струму мідним кабелем, трохи занурювали у верхню частину шихти. В результаті екзотермічної реакції, яка відбувалася в зоні контакту з дротом в результаті подачі напруги 11–12 В протягом 3–4 с, хвиля горіння швидко просувалася в напрямку дії сили тяжіння. Отже, для 100 г шихти процес завершувався за 10–20 с. Потім тигель опускали у воду для швидкого охолодження. Губчастий про-

дукт саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу подрібнювали за допомогою агатової ступки, а процеси вилуговування застосовували за допомогою магнітної мішалки з нагрівачем.

Таблиця 3. Умови дослідів вилуговування для кожного зразка

Вилуговування	Концентрація кислоти, М	Температура вилуговування, °С	Тривалість вилуговування, хв	Швидкість перемішування, об/хв	Співвідношення тверде/рідке
Перша стадія вилуговування	10,5	25; 40; 65; 75; 90	30; 45; 60; 75	500	1/5
Друга стадія модифіковане вилуговування	10,5 М HCl + вуглекислота та H ₂ O ₂	90	60	500	1/5

Для дослідження характеристик було проведено XRD, BET та SEM аналізи. Для аналізу використовували рентгенівський порошок дифрактометр PANalytical Aeris (40 кВ, 15 мА), аналізатор площі поверхні та пористості Micromeritics ASAP 2020 і скануючий електронний мікроскоп Zeiss GeminiSEM 500 Field Emission Scanning Electron Microscope.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Вплив розміру частинок Mg на СВС

Результати XRD для продуктів, отриманих у під час процесу СВС з Mg з частинкам, що мали три різних розміри, наведено на рис. 2. Вміст V₄C–TiB₂, Mg і MgO у продукті в результаті СВС зі зміною розміру частинок Mg показано на рис. 3. Як видно на рис. 2, а і рис. 3, коли розмір частинок Mg збільшувався до 150–250 мкм, кількість MgO та V₄C–TiB₂ у продукті СВС зменшувалася, тоді як кількість Mg збільшувалась. Зі збільшенням розміру частинок Mg ефективність СВС зменшувалася через збільшення температури займання і зростала кількість залишкового Mg, який не брав участі в реакції. Yu'pan та ін. [42] повідомили, що зменшення розміру частинок забезпечило вищу інтенсивність горіння, самопідтримуваний час горіння та швидкість вигорання. Як видно на рис. 2, в і рис. 3, у міру зменшення розміру частинок Mg кількість V₄C–TiB₂ зменшилася, хоча кількість MgO зростає. Тобто Mg окислено, але ефективність відновлення зменшилася. Дуже дрібнозернистий магній утворює дуже високу температуру та тиск горіння, деяка кількість Mg випаровується, розсіюється та згорає разом з киснем, присутнім у реакційному середовищі, утворюючи MgO. Іншими словами, це не збільшило ефективність магнезіотермічного відновлення. Можна сказати, що подальше зменшення розміру частинок матиме позитивний ефект у разі роботи в атмосфері аргону, але має негативний ефект у разі виконання СВС в атмосферних умовах. Відповідно до результатів було визначено, що оптимізований розмір частинок Mg становить 75–150 мкм для синтезу частинок V₄C–TiB₂ за допомогою СВС з оксидною сировиною та використанням Mg і С.

Вплив температури кислотного вилуговування

У разі визначеної оптимальної концентрації кислоти проводили вилуговування кислотою HCl за різних температур і визначали вміст фаз в отриманих продуктах. Результати, отримані в результаті аналізу продукту СВС перед

вилуговуванням, наведено в табл. 1. Як видно на рис. 4, а, ефективність видалення MgO значно зросла зі збільшенням температури вилуговування. Якщо кількість MgO зменшилася з 35 до 24 % шляхом вилуговування за кімнатної температури, то його повне (0,017 %) видалення було досягнуто лише за 75 °С. Як видно на рис. 4, б, видалення фаз Mg, TiO₂ і Mg борату було дуже низьким – до 65 °С. Збільшення їх співвідношення тут відбувається за рахунок видалення MgO. Ефективність розчинення Mg і TiO₂ зросла лише за рахунок зниження активності MgO в розчині за 65 °С. Відповідно до результатів Ірексі та ін. [34], фази Mg борату, з іншого боку, могли розчинятися за температури вище 75 °С, але значна кількість фаз Mg борату залишалася в продукті навіть за 90 °С. Ірексі та ін. досліджували СВС TiB₂, тоді як автори цього дослідження використовували СВС V₄C–TiB₂, що робить кількість шихти оксидів, що утворюють борат (B₂O₃), вищою. Причиною збільшення швидкості розчинення Mg і TiO₂ за температури вище 75 °С є те, що кількість Mg боратів почала значно зменшуватися. З усіх цих причин оптимальну температуру вилуговування було визначена як 90 °С.

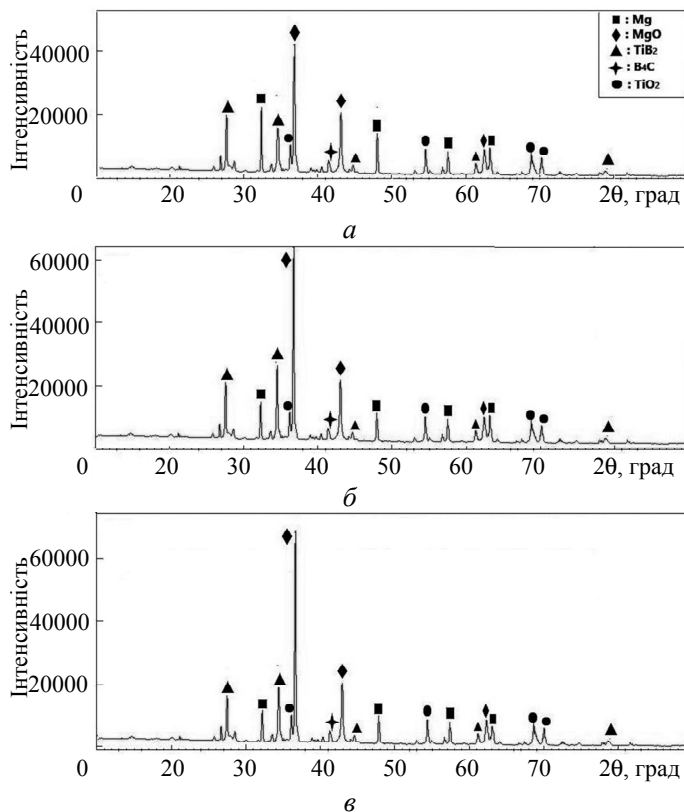


Рис. 2. Результати XRD продуктів CBC, отриманих із частинок Mg різного розміру: 150–250 (а), 75–150 (б), < 50 (в) мкм.

Вплив тривалості кислотного вилуговування

Фазовий аналіз продуктів вилуговування виконували шляхом проведення процесів вилуговування з різною тривалістю за оптимізованих концентрацій кислоти та температури вилуговування. Відповідно до результатів, наведених

на рис. 5, а, б, розчинення досягали з дуже низькими швидкостями протягом 60 хв. Оптимальну тривалість вилуговування було визначено як 60 хв.

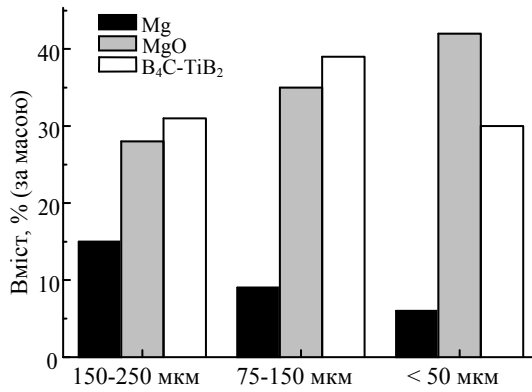


Рис. 3. Вплив розміру частинок Mg на вміст фази продукту СВС.

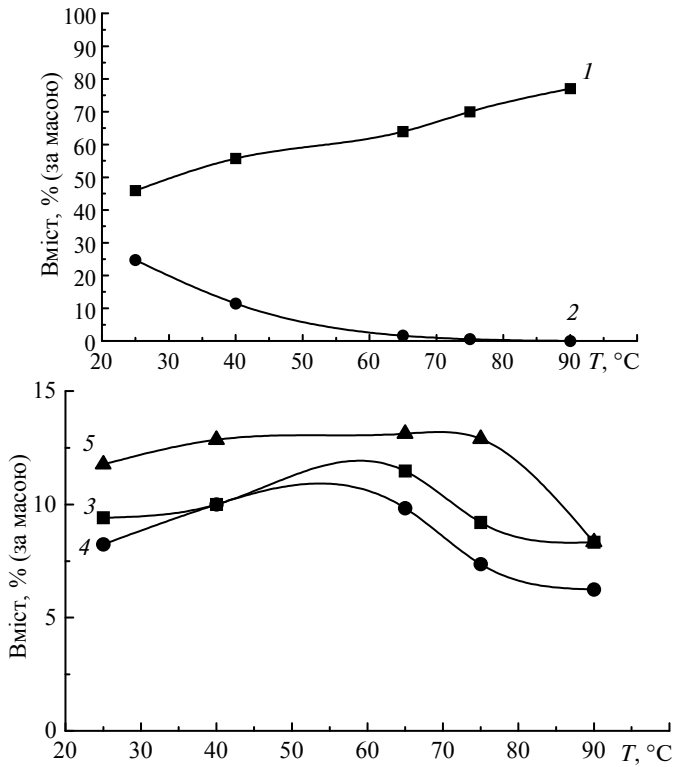


Рис. 4. Вплив температури вилуговування на вміст продукту першої стадії вилуговування: B₄C-TiB₂ (1), MgO (2) Mg (3), TiO₂ (4), Mg борат (5).

Таблиця 4. Результат фазового аналізу продукту СВС перед процесом вилуговування

Фаза	Mg	MgO	TiO ₂	Mg борат	B ₄ C-TiB ₂
Вміст, % (за масою)	9	35	7	10	39

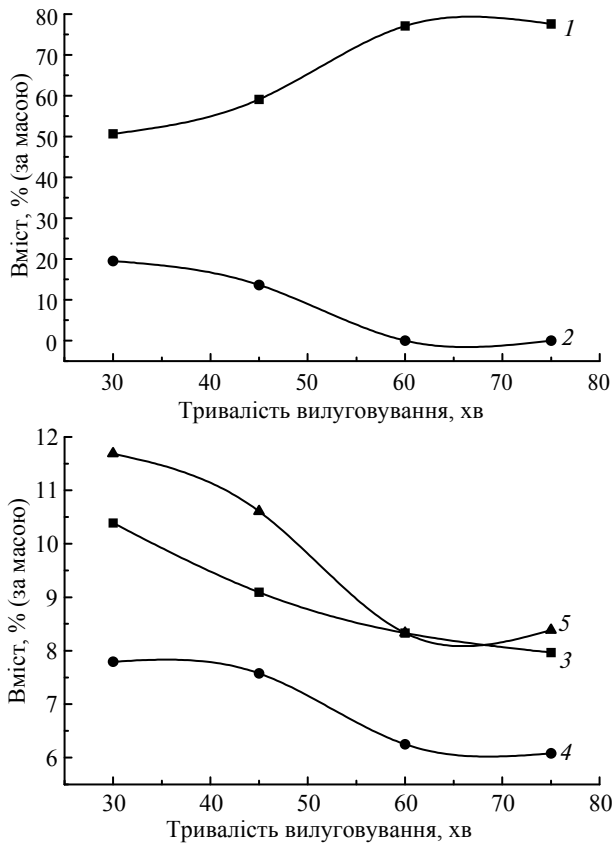


Рис. 5. Вплив тривалості вилигування на вміст фази продукту першої стадії вилигування: V₄C–TiB₂ (1), MgO (2) Mg (3), TiO₂ (4), Mg борати (5).

Вплив модифікованого другого вилигування

Після визначення оптимальної концентрації кислоти, температури та часу до отриманого продукту вилигування застосовували модифікований другий процес вилигування, вплив якого досліджено за допомогою XRD аналізу (рис. 6). Відповідно, TiO₂ і залишковий Mg, які не вдалося видалити в процесі одностадійного вилигування, могли бути розчинені. Mg боратні фази також були значною мірою видалені. Результати фазового аналізу отриманого продукту показано на рис. 7. Згідно з результатами, композитний порошок V₄C–TiB₂ чистотою 99,11 % можна отримати в результаті двостадійного процесу вилигування.

Мікрознімки СЕМ продукту СВС, продукту одностадійного вилигування та модифікованого продукту другого вилигування зразка 50 % V₄C–50 % TiB₂ наведено на рис. 8, а–в. Було помічено, що процес вилигування значно зменшив розмір частинок і збільшив площу поверхні. Результати ВЕТ аналізу, наведені в табл. 5, також підтвердили це. Двостадійний процес вилигування забезпечив розчинення небажаних фаз (див. рис. 8, в). Крім того, процес вилигування значно збільшив пористість, а модифікований другий процес вилигування трохи збільшив площу поверхні та об'єм пор і децю зменшив розмір частинок.

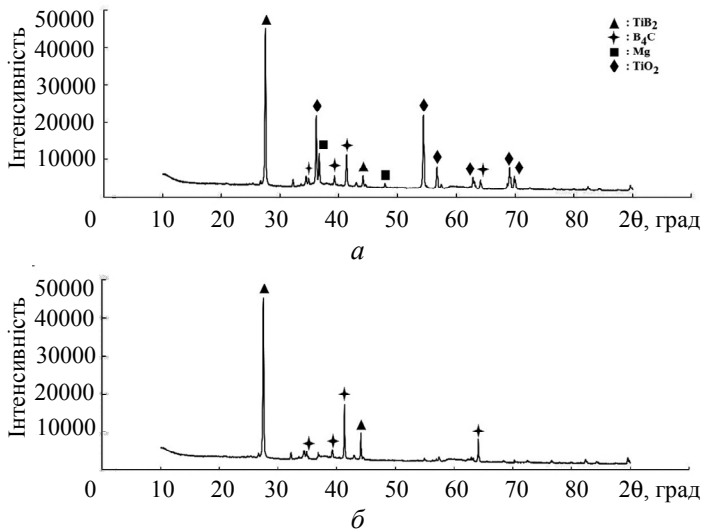


Рис. 6. Результати XRD аналізу продукту першої (а) і другої (б) стадії вилуговування.

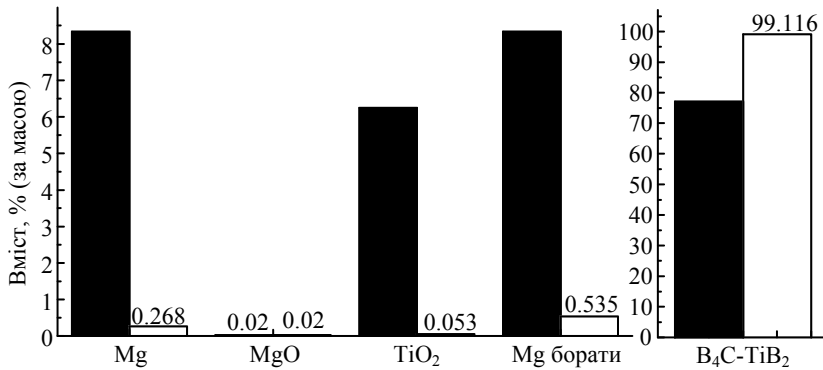


Рис. 7. Вплив застосування другої стадії вилуговування на вміст фаз: перша (■) і друга (□) стадії вилуговування.

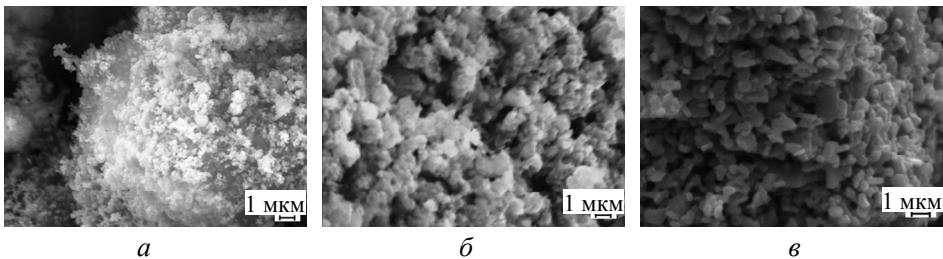


Рис. 8. СЕМ мікрознімки продукту СВС (а), продукту першої стадії вилуговування (б), модифікованого продукту другої стадії вилуговування (в); $\times 10000$.

ВИСНОВКИ

Дослідження синтезу нанокompозитних порошків B_4C-TiB_2 , що займає важливе місце серед передових технологічних керамічних матеріалів, одним із методів синтезу горінням – методом СВС, показало вплив розміру частинок Mg, які використовували як відновник, на процес СВС. Також було доведено вплив температури та часу на кількість фаз продукту, які є параметрами, що впливають на процес вилуговування після СВС.

Таблиця 5. Результати BET аналізу

Продукт	BET площа поверхні, м ² /г	Середній розмір частинок, нм	Об'єм пор, см ³ /г
Продукт СВС	1,6133	3719	0,0128
Після першої стадії-вилуговування	28,8037	208,3	0,1551
Після другої стадії вилуговування	30,6523	193,5	0,1773

У разі збільшення розміру частинок магнію вище 150 мкм кількість непрореагованого магнію в продукті збільшилася внаслідок зменшення площі реакційної поверхні під час синтезу горіння. Отже, ефективність СВС знизилася, і кількість V_4C-TiB_2 у продукті СВС зменшилася.

Хоча кількість магнію, що не прореагував, зменшилася зі зменшенням розміру частинок магнію нижче 50 мкм, кількість V_4C-TiB_2 також зменшилася. Збільшення кількості MgO показало, що утворення високого тиску в процесі горіння синтезу спричинило розсіювання Mg. У результаті горіння з киснем у навколишньому середовищі кількість MgO зросла, тому розмір частинок Mg, що дорівнював 75–150 мкм, було визначено як оптимальний.

Підвищення температури вилуговування постійно зменшувало кількість MgO і збільшувало кількість V_4C-TiB_2 . Встановлено, що Mg боратні фази не можуть розчинятися, особливо за температур нижче 75 °C, а Mg і TiO_2 можуть розчинятися за температур вище 65 °C. Оскільки швидкість розчинення Mg боратної фази продовжувала зростати, оптимальну температуру вилуговування було визначено як 90 °C. В залежності від умов експлуатації обладнання можна застосовувати температуру в діапазоні 75–80 °C.

Оптимальна тривалість вилуговування для синтезу порошку нанокompозита V_4C-TiB_2 методом СВС визначена як 60 хв. Застосування вилуговування за вищих значень тривалості не вплинуло на кількість бажаної фази V_4C-TiB_2 і небажаних фаз Mg, MgO, боратів Mg і TiO_2 у продукті.

Визначено, що повторне вилуговування є важливим для синтезу нанокompозитного порошку V_4C-TiB_2 методом СВС в атмосферних умовах через те, що друге вилуговування з додаванням вуглекислоти та H_2O_2 мало значний вплив на видалення Mg і TiO_2 . Це мало впливало на розмір частинок, площу поверхні та об'єм пор.

Комерційно якісний порошок наночастинок V_4C-TiB_2 чистотою 99,11 % з розміром частинок 193,5 нм і площею поверхні 30,65 м²/г можна синтезувати методом СВС і далі покращувати двостадійним вилуговуванням кислотою HCl з використанням оксидної сировини та Mg і C в атмосферних умовах.

ПОДЯКА

Автори дякують Yalova University за фінансову підтримку цього дослідження, яке було виконано в рамках науково-дослідного проекту “Виробництво нанокompозитів карбїду бору–дибориду титану (V_4C-TiB_2) шляхом саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу (СВС)” № 2022/AP/0002. Авторі також хотіли б подякувати Dr. Amir Motallebzadeh з Науково-технічного центру поверхні Koç University (KUYTAM) за аналіз площі поверхні методом BET.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори не повідомили про потенційний конфлікт інтересів.

Ozan Coban^{1,2}, Mehmet Bugdayci^{3,4}, Serkan Baslayici^{1,4},
M. Ercan Acma¹

¹Istanbul Technical University,

Metallurgical and Materials Engineering Dep., İstanbul, Turkey

²Istanbul Gedik University, Faculty of Engineering,

Metallurgical and Materials Engineering Dep., İstanbul, Turkey

³Yalova University, Chemical Engineering Dep., Yalova, Turkey

⁴Istanbul Medipol University, Vocational School,

Construction Technology Dep., İstanbul, Turkey

Combustion synthesis of B₄C–TiB₂ nanocomposite powder:
effect of mg particle size on SHS and optimization of acid
leaching process

In this study, composite nanoparticles of B₄C–TiB₂ were produced by combustion synthesis. Production was carried out by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method in atmospheric conditions by using oxide raw materials (B₂O₃, TiO₂), carbon black and magnesium as a reducing agent. The effect of Mg particle size on SHS efficiency was investigated. Single-stage and 2-stage leaching processes were carried out to remove undesired phases in the SHS product. In the 1st HCl acid leaching process, the leaching temperature and leaching duration were optimized. As a result of the 2nd leaching process with the addition of carbonic acid and H₂O₂, commercial quality nanoparticle synthesis was performed. Results revealed that the increase in Mg particle size decreased the SHS efficiency, however very fine particle sized Mg usage decreased the SHS efficiency due to the evaporation and scatter of Mg. The optimum Mg particle size was determined as 75–150 μm. Since it has a significant effect on the removal of Mg-borate phases, 90 °C was determined as the optimum leaching temperature. The optimum leaching duration was determined to be 60 minutes. As a result of optimized leaching processes, 99.11% purity B₄C–TiB₂ nanoparticle with 193.5 nm particle size and 30.65 m²/g surface area was synthesized.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis, boron carbide, titanium diboride, composite powder, nanoparticle synthesis.

1. Dariel M.P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments, *Adv. Appl. Ceram.* 2012. Vol. 111, nos. 5–6. P. 301–310.
2. Xin L., Minjun L., Shuaibo G., Shu Y., Xiaofen, W., Pengfei X. Effect of initial compositions on boron carbide synthesis and corresponding growth mechanism. *Adv. Appl. Ceram.* 2019. Vol. 118, no. 8. P. 442–450.
3. Yaşar Z.A., Haber R.A. Effect of sintering temperature and applied pressure on the properties of boron carbide–silicon carbide composites. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43. P. 392–404.
4. Crouch I.G., Eu B. Ballistic testing methodologies. *The Science of Armour Materials. Ser.: Woodhead Publishing in Materials.* 2017. Vol. 11. P. 639–673.
5. Domnich V., Reynaud S., Haber R., Chhowalla M. Boron carbide: Structure, properties and stability under stress. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 64, no. 11. P. 3605–3628.
6. Savio S.G., Sambasiva Rao A., Rama Subba Reddy P., Madhu V. Microstructure and ballistic performance of hot pressed & reaction bonded boron carbides against an armour piercing projectile. *Adv. Appl. Ceram.* 2019. Vol. 118, no. 5. P. 264–273.
7. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion. *Rep. Progr. Phys.* 1988. Vol. 51, no. 4. P. 459–540.
8. Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch. Synthesis and consolidation of boron carbide: A review. *Int. Mater. Rev.* 2010. Vol. 55, no. 1. P. 4–40.
9. Sauerchnig P., Watts J.L., Vaney J.B., Talbot P.C., Alarco J.A., Mackinnon I.D.R., Mori T. Thermoelectric properties of phase pure boron carbide prepared by a solution-based method. *Adv. Appl. Ceram.* 2020. Vol. 119, no. 2. P. 97–106.

10. Madhav Reddy K., Guo J.J., Shinoda Y., Fujita T., Hirata A., Singh J.P., McCaulery J.W., Chen M.W. Enhanced mechanical properties of nanocrystalline boron carbide by nanoporosity and interface phases. *Nature Comm.* 2012. Vol. 3, art. 1052.
11. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B₄C–TiB₂ nanocomposites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 51. P. 224–232.
12. Mukhopadhyay A., Raju G.B., Basu B., Suri A.K. Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, no. 3. P. 505–516.
13. Ricceri R., Matteazzi P. A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2004. Vol. 379, nos. 1–2. P. 341–346.
14. Górnica G., Rączkaa M., Stobierskia L., Roźniatowski K., Rutkowskia P. Ceramic composite Ti₃SiC₂–TiB₂—Microstructure and mechanical properties. *Mater. Charact.* 2009. Vol. 60, no. 10. P. 1168–1174.
15. Bilgi E., Camurlu H.E., Akgun B., Topkaya Y., Sevinc N., Formation of TiB₂ by volume combustion and mechanochemical process. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, no. 4. P. 873–881.
16. Ivzhenko V.V., Kryl' A.O., Kryl' Ya.A., Kaidash O.N., Leshchuk A.A., Dub S.N., Sarnavskaya G.F. Study of aeroabrasive wear of hot-pressed materials of the B₄C–TiB₂ system. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 3. P. 187–192.
17. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Mater. Sci. Rep.* 1989. Vol. 3, nos. 7–8. P. 277–365.
18. Xue, H., Munir, Z.A., Extending the compositional limit of combustion synthesized B₄C–TiB₂ composites by field activation. *Metall. Mater. Trans. B.* 1996. Vol. 27. P. 475–480.
19. Fard H.S.P., Baharvandi H.R., Abdizadeh H., Shahbahrami B. Chemical synthesis of nano-titanium diboride powders by borothermic reduction. *Int. J. Mod. Phys. B.* 2008. Vol. 22, nos. 18–19. P. 3179–3184.
20. Pei L.Z., Xiao H.N. B₄C–TiB₂ composite powders prepared by carbothermal reduction method. *J. Mater. Process. Technol.*, 2009. Vol. 209, no. 4. P. 2122–2127.
21. Cakir E., Ergun C., Sahin F. C. Erden I. In situ synthesis of B₄C/TiB₂ composites from low cost sugar based precursor. *Defect Diffus. Forum.* 2010. Vols. 297–301. P. 52–56.
22. Hongqiang R., Haifei X., Liang Y., Peng L., Xiaodong L., Guanming Q. Microstructure of TiB₂/B₄C composites with 1% Y₂O₃ prepared by co-precipitating and in situ synthesis. *J. Rare Earths.* 2007. Vol. 25, no. 1. P. 42–45.
23. Biedunkiewicz, A., Figiel, P., Gabriel, U., Sabara, M., Lenart, S., Synthesis and characteristics of nanocrystalline materials in Ti, B, C and N containing system. *Cent. Eur. J. Phys.* 2011. Vol. 9, no. 2. P. 417–422.
24. Nikzad L., Licheri R., Vaezi M.R., Orrù R., Cao G. Chemically and mechanically activated combustion synthesis of B₄C–TiB₂ composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 41–48.
25. Shojaie Bahaabad M. Mechanically activated combustion synthesis of B₄C–TiB₂ nanocomposite powder. *J. Adv. Mater. Process.* 2017. Vol. 5, no. 1. P. 13–21.
26. Coban, O., Bugdayci, M., Acma, M.E., Production of B₄C–TiB₂ composite powder by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Aust. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 58. P. 777–791.
27. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory compounds. *Dokl. Chem.* 1972. Vol. 204, no. 2. P. 429–431.
28. Su, X.L., Fu, F., Yan, Y.G., Zheng, G., Liang, T., Zhang, Q., Cheng X., Yang D., Chi H., Tang X., Zhang Q., Uher C. Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. *Nature Comm.* 2014. Vol. 5. P. 4908.
29. Tan X., Su X., Yan Y., Uher C., Zhang Q., Tang X. New criteria for the applicability of combustion synthesis: The investigation of thermodynamic and kinetic processes for binary Chemical Reactions. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 860, art. 158465.
30. Azatyan T.S., Mal'stev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. Spectral-optical investigation of the mechanism of the combustion of mixtures of titanium and carbon. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1977. Vol. 13. P. 156–158.
31. Fan Q.C., Chai H.F., Jin Z.H. Effects of particle size of reactant on characteristics of combustion synthesis of TiC–Fe cermet. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 2251–2257.

32. Zhang, E.L., Zeng, S.Y., Yang, B., Li, Q.C., Ma, M.Z., A study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC: Part I. Experimental research and theoretical model. *Metall. Mater. Trans. A*. 1999. Vol. 30. P. 1147–1151.
33. Yang Y.F., Wang H.Y., Zhao R.Y., Liang Y.H., Zhan L., Jiang Q.C. Effects of C particle size on the ignition and combustion characteristics of the SHS reaction in the 20 wt.% Ni–Ti–C system. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 460. P. 276–282.
34. İpekci M., Acar S., Elmadağlı M., Hennicke J., Balcı Ö., Somer M. Production of TiB₂ by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, no. 2. P. 2039–2045.
35. Demircan U., Derin B., Yücel O. Effect of HCl concentration on TiB₂ separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product. *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 42. P. 312–318.
36. Lok J.Y., Logan K.V., Payyapilly J.J. Acid leaching of SHS produced magnesium oxide/titanium diboride. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 26–31.
37. Alkan M., Sonmez M.S., Derin B., Yucel O. Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching. *Solid State Sci.* 2012. Vol. 14, nos. 11–12. P. 1688–1691.
38. Turan A., Bugdayci M., Yucel O. Self-propagating high temperature synthesis of TiB₂. *High Temp. Mater. Process.* 2015. Vol. 34, no. 2. P. 185–193.
39. Alkan M., Sonmez M.S., Derin B., Yucel O., Andreev D., Sanin V., Yukhvid V. Production of Al–Co–Ni Ternary alloys by the SHS method for use in nickel based superalloys manufacturing. *High Temp. Mater. Process.* 2015. Vol. 34, no. 3. P. 275–283.
40. Yucel O., Bugdayci M., Turan A. Recent ferroalloy studies at istanbul technical university. *KnE Mater. Sci.* 2019. Vol. 5, no. 1. P. 101–107.
41. Moghaddam S., Derin B., Yucel O., Sonmez M., Sezen M., Bakan F., Sanin V., Andreev D. Production of Mo₂NiB₂ based hard alloys by self-propagating high-temperature synthesis. *High Temp. Mater. Process.* 2019. Vol. 38. P. 683–691.
42. Yu'nan Z., Jianzhong L., Daolun L., Wei S., Weijuan Y., Junhu Z. Effect of particle size and oxygen content on ignition and combustion of aluminum particles. *Chinese J. Aeronaut.* 2017. Vol. 30, no. 6. P. 1835–1843.

Надійшла до редакції 18.07.22

Після доопрацювання 10.08.22

Прийнята до опублікування 15.08.22