

Mehmet Bugdayci^{1,2,*}, Şeyma Güleç¹¹Yalova University Chemical Engineering Dep., Yalova, Turkey²Istanbul Medipol University Vocational School Construction Technology Dep., İstanbul, Turkey

*mehmetbug@gmail.com

Вакуумний карботермічний синтез TiB₂

Досліджено умови утворення TiB₂ карботермічним відновленням за більш низьких температур за допомогою використання вакууму, механічної активації, впливу функціональної добавки, різної тривалості процесу. Визначено оптимальну тривалість процесу – 4 год, оптимальну кількість функціональної добавки – 5 % (за масою) NaCl. Отримані зразки досліджено за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Показано, що небажані фази було повністю видалено в результаті відновлення, проведеного після 16 год роботи кульового млина, а метод отримання TiB₂ карботермічним відновленням з додатковими процесами є оптимальним.

Ключові слова: TiB₂, карботермічне відновлення, обчислювальна програма FactSage, вакуум, кульовий млин.

ВСТУП

Карбіди, бориди та нітриди, як найсучасніша кераміка, мають високу економічну цінність, оскільки їх широко використовують як конструкційні та функціональні матеріали [1–4]. Універсальність боридів з цієї групи матеріалів пояснюється їхньою високою реакційною здатністю за високої температури та здатністю зв'язуватися з усіма елементами періодичної системи завдяки розташуванню їхніх валентних електронів [5–7]. Це приводить до виникнення відмінних атомних порядків, а також до створення багатьох сполук і кристалічних структур. Серед згаданих сполук бориди перехідних металів мають багато унікальних властивостей: високу твердість, корозійну стійкість, термостійкість та хімічну стабільність [8–11]. Сполуки бору були предметом дослідження протягом десятиліть завдяки надзвичайним властивостям: структурі хімічних зв'язків, кристалічній структурі, а також фононній та електронній провідності. Бориди перехідних металів знаходять широке застосування у високотехнологічній кераміці завдяки своїй високій твердості, міцності, температурі плавлення та стійкості до зношування [12, 13]. Один з них, TiB₂, має структуру гексагональної ґратки та симетрію *P6/mmm*. Завдяки атомній структурі з ковалентним зв'язком TiB₂ має високу температуру плавлення (3225 °C) і твердість 45 ГПа [14]. Чудові механічні, хімічні, електричні та термічні властивості TiB₂ роблять цю сполуку потенційним кандидатом для використання у високотехнологічних пристроях. Завдяки цим властивостям, що пов'язані з його структурними зв'язками, TiB₂ широко використовують в броньових матеріалах, ріжучих інструментах, як матеріал катода в процесі Байера та в зносостійких покриттях [15–18].

У виробництві дибориду титану використовують багато методів, як лабораторних, так і промислових: механічне легування, високотемпературний саморозповсюджуючий синтез, золь-гель метод, відновлення розплавленим алюмінієм і карботермічне відновлення [19–24]. Порівняння цих методів показало, що в високотемпературному саморозповсюджуючому синтезі і методах механічного легування в структурі залишаються домішки на основі відновника, тому для їх очищення необхідний інший процес. У разі використання золь-гель методу неможливо здійснити масштабне виробництво. Техніку карботермічного відновлення використовують в промислових масштабах. Однак у цьому методі для отримання TiB_2 [25] потрібна температура $1600\text{ }^\circ\text{C}$, що вимагає високої витрати енергії. Для оптимізації цих умов, як альтернативне рішення, розглядають виконання відновлення під вакуумом.

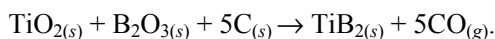
У літературі є багато досліджень карботермічного виробництва TiB_2 . У [25] було виявлено, що одержання TiB_2 почалося за температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$, а кількість утворення збільшилася за $1600\text{ }^\circ\text{C}$. У [26] показано, що утворення TiB_2 починається за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі й відбувається за $1550\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі аргону, а в незахищених умовах за $1800\text{ }^\circ\text{C}$. TiB_2 , синтезований традиційним карботермічним методом, має великий розмір зерен. На цьому етапі необхідне подрібнення в кульовому млині, щоб збільшити площу поверхні реагентів і зробити реакцію більш активною [27]. Базуючись на результатах дослідження [26], реагенти було активовано за допомогою кульового млина та досліджено умови відновлення у вакуумі за $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, досліджено вплив $NaCl$ як функціональної добавки до шихти.

У цьому дослідженні умови виробництва структури TiB_2 , яку можна отримати за високих температур карботермічним методом, досліджували за нижчих температур за допомогою вакуумного карботермічного відновлення за допомогою кульового млина.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

В експериментальних дослідженнях TiO_2 високої чистоти (99 %, виробник “Merck”, Туреччина), B_2O_3 (98 %, виробник “Etibor”, Туреччина) використовували як реагент і сажу як відновник. Експерименти проводили трьома способами з використанням вакуумної печі з діаметром реторти 60 мм, температура в якій могла досягати $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

У першому способі експериментів готували 100 %-ні стехіометричні суміші відповідно до рівняння



Зразки зважували на прецизійних вагах (вага була 25 г), а потім висушували в сушильній шафі марки ETUV (Туреччина) за температури $105\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв для видалення вологи. Забезпечували гомогенізацію шихти, яку перемішували протягом 25 хв у турбузмішувачі. Гомогенізовані суміші завантажували в човники з Al_2O_3 і поміщали в трубчасту піч. Після цього тиск у печі доводили до 0,1 мбар, а температуру поступово доводили до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Під кінець, суміші витримували для відновлення протягом 1, 2, 4 та 8 год, піч охолоджували до кімнатної температури, човники видаляли та починали дослідження характеристик.

У другому способі експериментів суміші активували за допомогою кульового млину протягом 1, 4, 8 і 16 год, а потім отримували TiB_2 в умовах 4-годинного відновлення.

В останньому способі експериментальних досліджень до суміші додавали функціональні добавки для підвищення питомої теплоємності реакції та досліджували їхній вплив на утворення TiB_2 . У цьому разі було застосовано ті ж самі процедури, що і у першому способі, через додавання 2,5 і 5 %¹ NaCl до шихти. Блок-схему експериментальних досліджень показано на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема експериментальних досліджень.

Рентгенівську дифракційну спектрометрію (РДС) (дифрактометр PW3040/60 X'Pert PRO компанії PANalytical, Нідерланди, $CuK\alpha$ -випромінювання) було використано для визначення складу отриманих сплавів, а отримані моделі було інтерпретовано за допомогою бази даних X'Pert High Score. Мікροструктуру зразків досліджували методами сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою автоемісійного сканувального електронного мікроскопа Zeiss Gemini 500 (Німеччина), обладнаному енергодисперсійним мікроаналізатором.

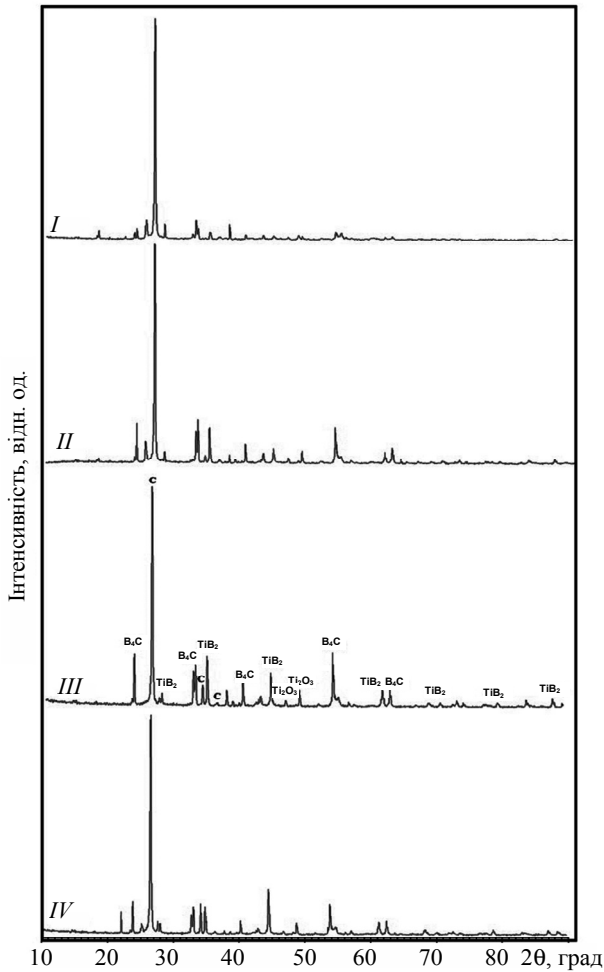
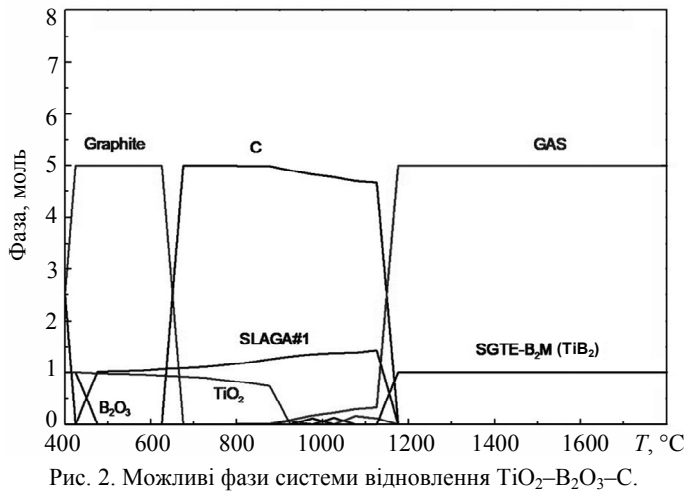
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Перед початком експериментальних досліджень систему було термодинамічно змодельовано за допомогою програми FactSage 7.1. Як видно на рис. 2, вуглець газифікувався за температури 1100 °С і перетворився на CO. Газоподібна форма вуглецю CO, яка почала утворюватися за температури 850 °С, досягла свого максимального рівня за 1150 °С і реагувала як відновник, зберігаючи цю форму за вищих температур. Відповідно до діаграми Еллінгема оксидів спорідненість CO до кисню досить висока порівняно з іншими формами вуглецю. Тому після досягнення температури 1150 °С відновлення відбуватиметься набагато легше. Паралельно з цими результатами видно, що кількість TiO_2 експоненціально зменшується після 900 °С. У B_2O_3 цей процес відбувається за температури 450 °С. Згідно з результатами термодинамічного аналізу, синтез TiB_2 у вакуумі можливий за температури ~1170 °С. Крім того, під час дослідження кількості утворення TiB_2 було помічено, що вона досягала максимального рівня за 1200 °С, і така ситуація не змінювалася за більш високих температур.

Після завершення термодинамічних досліджень було розпочато експериментальні дослідження, але спочатку досліджено умови відновлення у вакуу-

¹ Тут і далі вміст матеріалів наведено в % (за масою).

мі. У цій серії експериментів проводили 1-, 2-, 4- і 8-годинні експерименти (рис. 3).



На рис. 3 показано, що високої швидкості утворення TiB_2 було досягнуто через 4 год в експериментах з відновлення. Було помічено, що структури TiB_2 і V_4C_5 , виявлені особливо після 50° , не утворювалися впродовж перших двох годин. Під час дослідження даних РДС 8-годинного експерименту не спостерігали очевидної різниці порівняно з 4-годинним експериментом. Тому експерименти не продовжували протягом більш тривалого часу. У всіх експериментах основним був пік вуглецю. Крім того, невелика кількість невідновленої структури оксиду титану залишалася після 45° . Щоб отримати більшу кількість TiB_2 , 4-годинний експеримент було взято за точку відліку, спочатку було проведено експерименти з використанням кульового млина, а потім додавали функціональну добавку $NaCl$.

На додаток до РДС-досліджень також було здійснено аналіз зразків методом СЕМ, результати якого наведено на рис. 4. Гексагональні структури, позначені на рис. 4, в, з, свідчать про утворення TiB_2 .

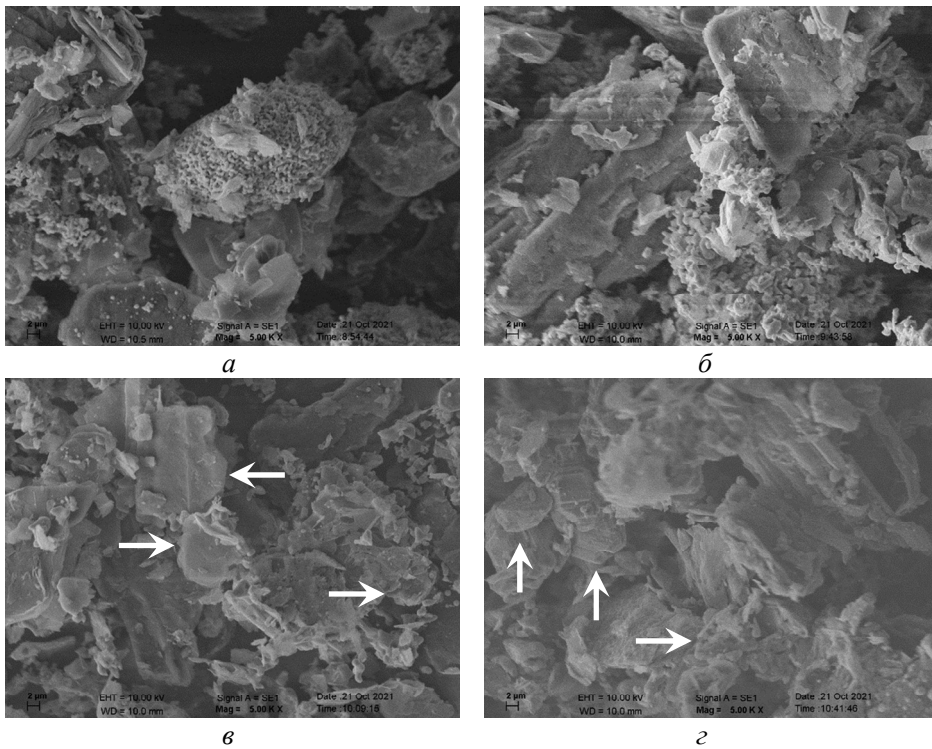


Рис. 4. СЕМ-мікрознімки зразків після вакуумного карботермічного відновлення протягом 1 (а), 4 (б), 8 (в), 16 (г) год; 5000 \times .

Результати експериментів за першим способом чітко показують, що тривалість відновлення протягом 4 год достатня для отримання фаз TiB_2 вакуумним карботермічним методом. Отже, у дослідженнях вакуумного карботермічного відновлення, проведених за допомогою механічної активації, тривалість експерименту була 4 год. У цьому процесі реагенти перемелювали в кульовому млині протягом 1, 4, 8 і 16 год, потім відновлювали за температури $1200^\circ C$ протягом 4 год. Фази, що утворилися в результаті експерименту, показано на РДС-спектрах (рис. 5).

Згідно з РДС-спектрами, не дивлячись на те, що в результаті механічної активації протягом 1, 4, і 8 год було отримано велику кількість TiB_2 , спосте-

рігали також значну кількість непрореагованих фаз TiO_2 . Крім того, спонтанно утворилася фаза V_4C , інша прогресивна кераміка, а також було отримано композитну структуру $\text{TiB}_2\text{-V}_4\text{C}$. Видно, що зі збільшенням процесу подрібнення інтенсивність піків TiO_2 зменшується, і паралельно зростає інтенсивність TiB_2 . Це показує, що збільшення часу механічного подрібнення сприяє утворенню TiB_2 . На додаток до цих результатів, коли досліджували РДС-спектр, сформований в результаті 16-годинного механічного подріблення, було помічено, що окислені структури повністю зникли і структура складалася з композицій TiC , TiB_2 і V_4C , як результат відновлення.

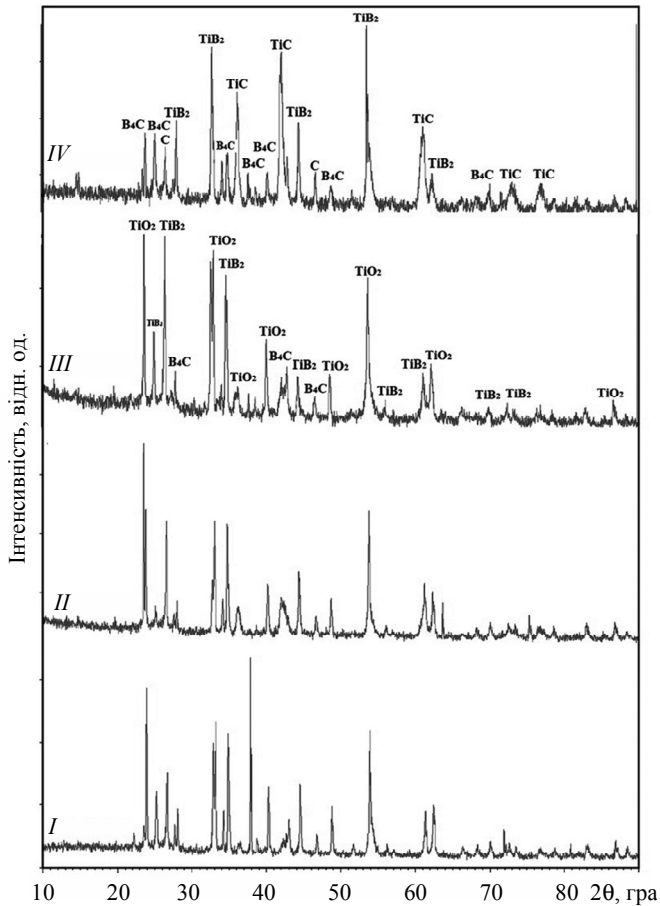


Рис. 5. РДС-спектри карботермічного відновлення (4 год, 0,1 мбар, 1200 °С) за допомогою подрібнення в кульовому млині протягом 1 (I), 4 (II), 8 (III), 16 (IV) год.

В експериментах із використанням кульового млину, як і в проведених першим способом, зразки візуалізували за допомогою СЕМ-методу, результати чого представлено на рис. 6. На зображенні, отриманому після 1 год подрібнення, видно, що є невеликі структури з гострими краями, після 4, і 8 год подрібнення утворилися більш грубі структури в результаті зменшення за тієї ж швидкості збільшення, і набагато виразніші гексагональні кристали утворилися в кінці 16-годинного процесу. Крім того, морфологію V_4C з тригональною структурою чітко видно на рис. 6, *z* (позначено зірочкою). Це показує, що СЕМ-зображення сумісні з результатами РДС. Крім того, розмір зерна зразків, отриманих в результаті відновлення, було визначено як 6,24 мкм.

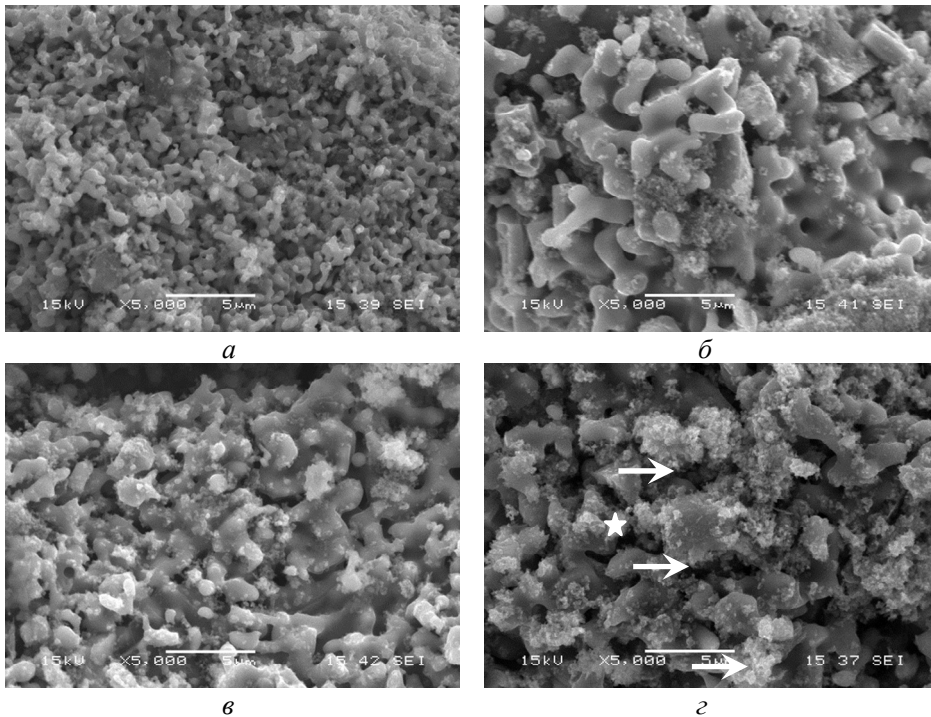


Рис. 6. СЕМ-мікрознімки зразків після вакуумного карботермічного відновлення (4 год, 0,1 мбар, 1200 °С) за допомогою подрібнення в кульовому млині протягом 1 (а), 4 (б), 8 (в), 16 (г) год; 5000х.

Під час проведення експериментальних досліджень другим способом визначали вплив механічної активації на утворення TiB_2 , а на третьому етапі досліджували вплив додавання $NaCl$ на результати відновлення. Експерименти, проведені за першим способом, в останній серії експериментів повторювали з додаванням 2,5 і 5 % $NaCl$ до шихти.

На рис. 7 показано вплив додавання 2,5 % $NaCl$ на утворені фази. Відповідно, видно, що найвищий пік інтенсивності отримано для вуглецю під час кожного періоду відновлення. На додаток до вуглецю також було отримано фази V_4C , TiB_2 і Ti_2O_3 , які видно лише з першим піком на спектрі. Було виявлено, що кількість та інтенсивність піків, що характеризують V_4C і TiB_2 , збільшувалися, коли час відновлення збільшувався з 1 до 4 год. Однак у результаті 8-годинного експерименту не було виявлено жодного значного піку, за винятком вуглецю, де ці інтенсивності зменшилися. Відповідно до цього, хоча структури TiB_2 і V_4C можна отримати з додаванням 2,5 % $NaCl$, було помічено, що окислений титан і вуглець, що не прореагував, неможливо видалити. Крім того, в експериментах з додаванням $NaCl$ тривалість відновлення більше 4 год не мала позитивного впливу на утворення TiB_2 .

У серії експериментів, окрім зменшення тривалості, досліджували вплив зміни кількості $NaCl$, і ті самі попередні експерименти повторювали з додаванням 5 % $NaCl$. Результати РДС-досліджень під час проведення експериментів з додаванням 5 % $NaCl$, представлено на рис. 8, найвищий пік інтенсивності відповідав вуглецю в кожному експерименті. Однак із додаванням 5 % $NaCl$ фази V_4C і TiB_2 , які могли бути отримані за іншого часу відновлення, були отримані вже через 1 год. З іншого боку, відносно високоінтенсивні

фази Ti_2O_3 спостерігали через 1 год, в подальшому зменшення інтенсивності цієї фази відбувалося зі збільшенням часу відновлення.

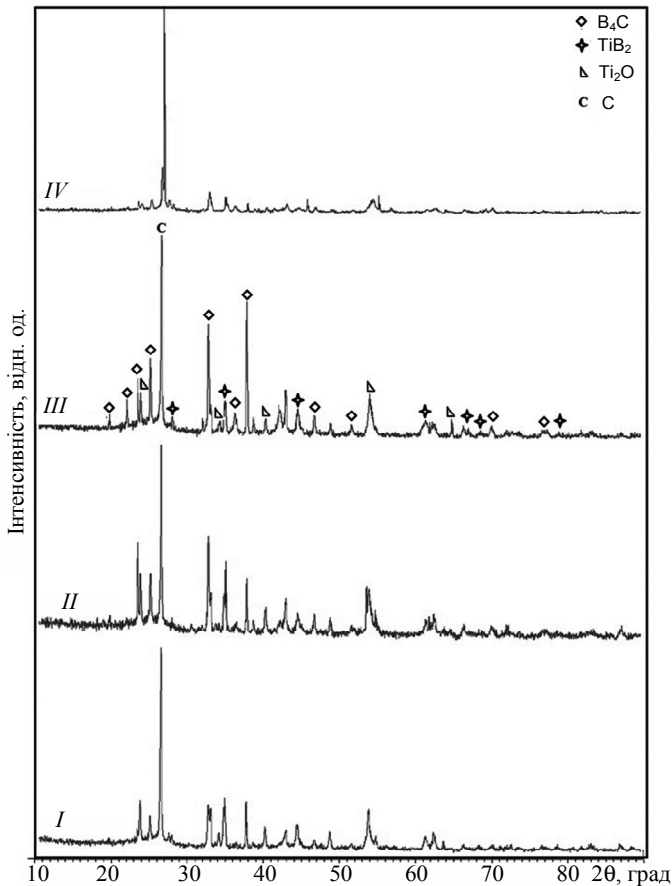


Рис. 7. РДС-спектри під час карботермічного відновлення у вакуумі в разі додавання 2,5 % NaCl (1 (I), 2 (II), 4 (III), 8 (IV) год, 0,1 мбар, 1200 °С).

ВИСНОВКИ

Визначено оптимальні умови отримання TiB_2 методом карботермічного відновлення за нижчих температур. Експериментальними дослідженнями, термодинамічно змодельованими за допомогою обчислювальної програми FactSage, визначено можливі фази, що утворюються у разі підвищення температури в умовах вакууму

Термодинамічними дослідженнями визначено час карботермічного відновлення, що дає найбільш суттєвий результат за температури 1200 °С у вакуумі – 4 год, і досліджено параметри утворення TiB_2 за допомогою застосування механічної активації зразків.

Встановлено, що отримання TiB_2 у вакуумі за температури 1200 °С можливо після 16-ти годинної механічної активації. За результатами дослідження за допомогою РДС виявлено що, крім TiB_2 , у цій структурі також утворилися фази TiC та V_4C .

Утворення фаз, подібних до TiB_2 , не є проблемою для використання синтезованого порошку, такі порошки є сумісними з TiB_2 за кристалографічними, фізичними і хімічними властивостями.

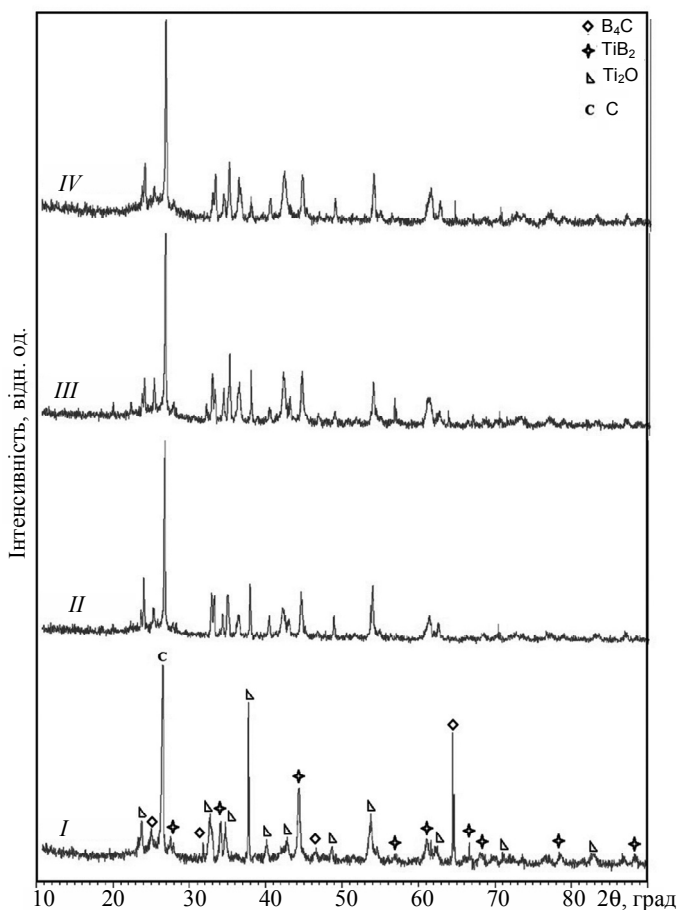


Рис. 8. РДС-спектри під час карботермічного відновлення у вакуумі в разі додавання 5 % NaCl (1 (I), 2 (II), 4 (III), 8 (IV) год, 0,1 мбар, 1200 °С).

Карботермічним відновленням суміші TiO_2 і V_2O_3 в умовах вакууму після 16-ти годинної активації отримано композит $\text{TiB}_2\text{-V}_4\text{C-TiC}$.

Додавання 2,5 і 5 % функціональних добавок NaCl до суміші збільшує питому теплоту реакції та стимулює утворення TiB_2 . Хоча непрореагований вуглець залишається в структурі після додавання 5 % aCl, фази TiB_2 , які спостерігали через 4 год в експериментах без додавання, отримували вже через 1 год. Отже, додавання NaCl сприяє утворенню TiB_2 .

ПОДЯКИ

Автори дякують проекту Університету Ялова (BAP 2022/YL/0009) за фінансову підтримку.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Mehmet Bugdayci^{1,2}, Şeyma Güleç¹

¹Yalova University Chemical Engineering Department

²Istanbul Medipol University Vocational School Construction Technology Department

Vacuum carbothermal synthesis of TiB_2

In this study, the formation conditions of TiB_2 , whose main production method is carbothermal reduction, at lower temperatures with additional processes (vacuum, mechanical activation and functional addition effect) were investigated. In this study, firstly the 100 % stoichiometric mixture was reduced at 1200 °C under vacuum for varying experimental durations. Afterwards, the effect of mechanical activation amount on TiB_2 formation was determined by keeping the 4-hour reduction time, which was determined as optimum in the first set of experiments. At the last stage of the experiments, the addition of 2,5 % and 5 % NaCl effect on the mixtures in the first set of experiments was determined. The samples obtained after the experiment were characterized by XRD and SEM techniques, and it was observed that the undesired phases were completely removed as a result of the reduction performed after 16 hours of ball mill operation, and this experiment was determined as the optimum experimental condition.

Keywords: TiB_2 , carbothermal reduction, FactSage, vacuum, ball mill.

1. Ayode Otitoju T., Ugochukwu Okoye P., Chen G., Li Y., Onyeka Okoye M., Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. Vol. 85. P. 34–65.
2. Rosso M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 175, no. 1–3. P. 364–375.
3. Medvedovski E. Advanced ceramics and coatings for erosion-related applications in mineral and oil and gas production: A technical review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2023. Vol. 20, no. 2. P. 612–659.
4. Menachery N., Thomas S., Deepanraj B., Senthilkumar N. Processing of nanoreinforced aluminium hybrid metal matrix composites and the effect of post-heat treatment: a review. *Appl. Nanosci.* 2023. Vol. 13. P. 4075–4099.
5. Derin B., Kurtoglu K., Sahin F.C., Yucel O. Thermochemical modeling and experimental studies on the formation of TiB_2 through carbothermic synthesis from TiO_2 and B_2O_3 or B_4C . *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. no.14. P. 10975–10982.
6. Medvedovski E. Formation of corrosion-resistant thermal diffusion boride coatings. *Adv. Eng. Mater.* 2016. Vol. 18, no. 1. P. 11–33.
7. Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A. Dry autoclaving for the nanofabrication of sulfides, selenides, borides, phosphides, nitrides, carbides, and oxides. *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, no. 10. P. 1179–1190.
8. Ni N., Zhang H., Zhou Y. Electronic structure, bonding characteristics, and mechanical behaviors of a new family of Si-containing damage-tolerant MAB phases M_5SiB_2 ($M = IVB-VIB$ transition metals). *J. Adv. Ceram.* 2022. Vol. 11, no.10. P. 1626–1640.
9. Lewandowski M., Bartoszewicz M., Jaroszevska K., Djéga-Mariadassou G. Transition metal borides of Ni–B (Co–B) as alternative non-precious catalytic materials: Advances, potentials, and challenges. Short review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. Vol. 116. P. 75–98.
10. Odabaş Ö.C., Buğdaycı M., Kan S., Turan A., Yücel O. Effects of reductant type on the combustion synthesis of NiB. *Solid State Sci.* 2021. Vol. 111. art. 106447.
11. Dahlqvist M., Rosen J. Impact of vacancies on structure, stability and properties of hexagonal transition metal diborides, MB_2 ($M = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, \text{ and } Fe$). *Materialia.* 2022. Vol. 26, art. 101629.
12. Sam M., Jojith R., Radhika N. Progression in manufacturing of functionally graded materials and impact of thermal treatment–A critical review. *J. Manuf. Process.* 2021. Vol. 68, Part A. P. 1339–1377.
13. Liu G, Chen S, Zhao Y, Fu Y, Wang Y. The effect of transition metal carbides MeC ($Me = Ti, Zr, Nb, Ta, \text{ and } W$) on mechanical properties of B_4C ceramics fabricated via pressureless sintering. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, no. 17. P. 27283–27291.
14. Turan A., Bugdayci M., Yucel O. Self-propagating high temperature synthesis of TiB_2 . *High Temp. Mater. Process.* 2015. Vol. 34, no. 2. P. 185–193.
15. Zhu J., Yue X., Wang D., Jin X., Ran S. Integrated high strength and high toughness induced by elongated TiB_2 grains in reactive sintered TiB_2 – TiC – SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 106, no. 1. P. 10–16.
16. Huang Q., Ai R., Bai W., He Q., Wang A., Hu L., Wang W. Refinement of TiB_2 powders with high-speed planetary mill and its effect on TiB_2 sinterability. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci Ed.* 2021. Vol. 36, no. 3. P. 331–337.

17. Liu L.J., Zhang Z.H., Li X.Y., Song Q., Jia X.T., Wang Q., Xu T.H., Jia Z.H., Cheng X.W. Microstructures and mechanical properties of TiB₂ composite ceramics with co-addition of Ti and TiC fabricated by SPS. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49, no. 5. P. 7404–7413.
18. Yin S.P., Zhang Z.H., Cheng X.W., Su T.J., Hu Z.Y., Song Q., Wang H. Spark plasma sintering of B₄C–TiB₂–SiC composite ceramics using B₄C, Ti₃SiC₂ and Si as starting materials. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 17. P. 21626–21632.
19. Fattahi M., Najafi Ershadi M., Vajdi M., Sadegh Moghanlou F., Sabahi Namini A., Shahedi Asl M. On the simulation of spark plasma sintered TiB₂ ultra high temperature ceramics: A numerical approach. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, no. 10. P. 14787–14795.
20. Ranganath B.M., Rudresh B.M. Effect of cryogenic treatment on the performance of mechanical properties of Al 7075–TiB₂ metal matrix composites. *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 46. P. 5078–5084.
21. Bača L., Stelzer N. Adapting of sol-gel process for preparation of TiB₂ powder from low-cost precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28, no. 5. P. 907–911.
22. Li F., Kang Z., Huang X., Zhang G.J. Fabrication of zirconium carbide nanofibers by electrospinning. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, no. 7, Part A. P. 10137–10141.
23. Li J., Li F., Hu K., Zhou Y. TiB₂/TiC nanocomposite powder fabricated via high energy ball milling. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 21, no. 16. P. 2829–2833.
24. 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.
25. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J. Studies on the formation of TiB₂ through carbothermal reduction of TiO₂ and B₂O₃. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 362, nos. 1–2. P. 145–151.
26. Kang S.H., Kim B.S., Kim D.J. The atmosphere effect on synthesis of TiB₂ particles by carbothermal reduction. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 534–536, Part 1. P. 145–148.
27. Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H. Carbothermal reduction synthesis of TiB₂ ultrafine powders. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, no. 3. P. 3916–3920.

Надійшла до редакції 23.12.22

Після доопрацювання 03.01.23

Прийнята до опублікування 06.01.23