



# Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Синтез карбида и диборида титана для металлообработки и получения керамики

Юрий Крутский<sup>1, а, \*</sup>, Евгений Максимовский<sup>2, б</sup>, Роман Петров<sup>3, с</sup>, Ольга Нецкина<sup>3, 4, д</sup>,  
Арина Ухина<sup>5, е</sup>, Татьяна Крутская<sup>6, ф</sup>, Татьяна Гудыма<sup>7, г</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Россия

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия





<sup>3</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090, Россия





<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090, Россия

<sup>5</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия



<sup>6</sup> Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Ленинградская, 113, г. Новосибирск, 630008, Россия

<sup>7</sup> Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева, ул. Садовая, 26, г. Новосибирск, 630102, Россия

<sup>а</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-2524-4143>,  [krutskii@yandex.ru](mailto:krutskii@yandex.ru), <sup>б</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-1555-2719>,  [eugene@niic.nsc.ru](mailto:eugene@niic.nsc.ru),

<sup>с</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-2335-7032>,  [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru), <sup>д</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-2323-7372>,  [netkina@catalysis.ru](mailto:netkina@catalysis.ru),

<sup>е</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-1878-0538>,  [auhina181@gmail.com](mailto:auhina181@gmail.com), <sup>ф</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-8003-4523>,  [t.krutskaya@mail.ru](mailto:t.krutskaya@mail.ru),

<sup>г</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-4724-3371>,  [gudymatan@mail.ru](mailto:gudymatan@mail.ru)

### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 661.882

#### История статьи:

Поступила: 26 августа 2021

Рецензирование: 24 сентября 2021

Принята к печати: 16 октября 2021

Доступно онлайн: 15 декабря 2021

#### Ключевые слова:

Карбид титана

Диборид титана

Безвольфрамовые твердые сплавы

Карбидосталей

Керамика

#### Финансирование:

Работа выполнена в соответствии с госзаказом Минобрнауки (код FSUN 2020-0008).

#### Благодарности:

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Карбид и диборид титана характеризуются высокими значениями твердости, химической инертностью и по этой причине широко используются в современной технике. В статье приведены сведения о синтезе карбида и диборида титана карботермическим и карбидоборным методами соответственно, об использовании карбида титана в качестве абразива и при изготовлении безвольфрамовых твердых сплавов, карбидосталей, износостойких покрытий, а также диборида титана при получении режущего инструмента и применении его в качестве модифицирующей добавки при изготовлении керамики из карбида бора. **Целью работы** является исследование процессов синтеза высокодисперсных порошков карбида и диборида титана, перспективных для изготовления режущего инструмента, износостойких покрытий, абразивов и керамики. **Методы исследования.** Реагентами при синтезе карбида и диборида титана служили оксид титана TiO<sub>2</sub>, нановольфрамовый углерод (НВУ) и высокодисперсный карбид бора. Эксперименты по получению карбида титана проводились в печи сопротивления, а диборида титана – в индукционной печи. Рентгеновские исследования фазового состава образцов карбида и диборида титана проводились на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Electron SA). Определение содержания титана и примесей в образцах карбида и диборида титана выполнялось рентгеновским флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x. Содержание общего углерода в образцах карбида титана определялось на приборе C-144 фирмы LECO. Определение содержания бора и прочих элементов для образцов диборида титана выполнялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation). Морфология поверхности и размеры частиц образцов изучались на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma. Определение распределения размеров частиц/агрегатов выполнялось на лазерном анализаторе MicroSizer 201 (ВА Инструментс). **Результаты.** В статье предложены технологические процессы получения высокодисперсных порошков карбида и диборида титана. Оптимальная температура синтеза карбида титана 2000...2100 °С, а диборида титана 1600...1700 °С. Содержание основного вещества находится на уровне 97,5...98,0 масс.%. **Обсуждение.** Предложен возможный механизм образования карбида и диборида титана, заключающийся в переносе паров оксидов титана на поверхность твердого углерода (синтез карбида титана) и паров бора и оксидов титана на поверхность твердого углерода (синтез диборида титана). Из-за высоких значений чистоты и дисперсности полученные порошки карбида и диборида титана могут быть использованы для изготовления режущего инструмента и керамики. По этой же причине полученный порошок карбида титана может быть использован в качестве абразивного материала для изготовления безвольфрамовых твердых сплавов, карбидосталей, износостойких покрытий, а порошок диборида титана – для приготовления режущего инструмента и керамики на основе карбида бора.

**Для цитирования:** Синтез карбида и диборида титана для металлообработки и получения керамики / Ю.Л. Крутский, Е.А. Максимовский, Р.В. Петров, О.В. Нецкина, А.В. Ухина, Т.М. Крутская, Т.С. Гудыма // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 4. – С. 155–166. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.4-155-166.

#### \*Адрес для переписки

Крутский Юрий Леонидович, к.т.н., доцент  
 Новосибирский государственный технический университет,  
 пр. К. Маркса, 20,  
 630073, г. Новосибирск, Россия  
 Тел.: +7-953-882-18-92, e-mail: [krutskii@yandex.ru](mailto:krutskii@yandex.ru)

## Введение

Карбид и диборид титана относятся к бескислородным тугоплавким соединениям. Они характеризуются высокой твердостью и химической инертностью. Наиболее перспективным методом получения карбида титана является карботермическое восстановление [1], а диборида титана – карбидоборное восстановление [2, 3].

Поскольку вольфрам дефицитен и очень дорог, карбид титана используется в так называемых безвольфрамовых твердых сплавах (БВТС). Отечественной промышленностью освоен выпуск твердых сплавов на основе карбида титана марки ТН20. Разработанный сплав по твердости соответствует, а по прочности приближается к вольфрамосодержащим маркам групп ВК и ТК и обладает высокой износостойкостью, пониженной склонностью к схватыванию с обрабатываемыми материалами, устойчив к окислению на воздухе при высоких температурах и к воздействию агрессивных сред. Это позволяет рекомендовать его к применению вместо ряда традиционных марок твердых сплавов [4]:

- в области обработки металлов резанием при точении и фрезеровании малоуглеродистых, инструментальных и быстрорежущих сталей, цветных металлов и некоторых марок чугунов в условиях, где применяются стандартные сплавы Т30К4, Т15К6, Т14К8, ВК6 и ВК8;

- для изготовления измерительного инструмента, различных износостойких деталей и технологической оснастки (распылительные сопла, клапаны буровых насосов, матрицы пресс-форм и вытяжных штампов и т. д.) взамен стандартных сплавов типа ВК;

- для армирования некоторых видов бурового инструмента.

В публикации [5] сообщалось о получении керамики из карбида титана горячим прессованием смеси порошков титана и графита с добавлением никеля при температуре 1200 °С и давлении 40 МПа в течение 30 минут. Относительная плотность ее достигала 98 %. Такая керамика, по мнению авторов, может быть использована в качестве режущего инструмента. В работе [6] керамический композиционный материал  $\text{TiB}_2\text{--TiC}$ , предназначенный для использования в качестве режущего инструмента, получен горячим прессованием смеси порошков диборида и кар-

бида титана в вакууме при температуре 1650 °С и давлении 40 МПа. При массовом отношении  $\text{TiB}_2 : \text{TiC} = 75 : 25$  полученная керамика имела прочность на изгиб 920 МПа и микротвердость 22,6 ГПа. Значение трещиностойкости составило 7,6 МПа·м<sup>0,5</sup>. В публикации [7] керамический композиционный материал  $\text{TiB}_2\text{--TiC+Al}_2\text{O}_3$ , также предназначенный для использования в качестве режущего инструмента, получен смешиванием порошков  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим горячим прессованием в вакууме при температуре 1650 °С и давлении 30 МПа. Полученные образцы имели прочность на изгиб 1100±62 МПа и твердость 21,53±0,36 ГПа. Значение трещиностойкости составило 8,5 ± 0,8 МПа·м<sup>0,5</sup>. Помимо вышесказанного возможно использование карбида титана в износостойких покрытиях, характеризующихся высокими значениями микротвердости [8, 9].

Абразивная обработка является одной из важнейших операций в машиностроении и для ее выполнения в некоторых отраслях промышленности отводится до 60 % станочного парка. Между тем традиционные абразивы (корунд, карбиды кремния и бора) полностью не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к этим материалам [10]. Перспективным абразивным материалом является карбид титана. Сочетание высокой твердости и некоторой пластичности наряду с химической инертностью по отношению к металлам группы железа, являющимся основой большинства шлифуемых конструкционных материалов, обуславливает высокую эффективность его использования для абразивной обработки. В статье [11] разработана технология получения карбида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Порошок карбида титана, полученный таким способом, имеет следующий химический состав, масс. %:  $C_{\text{связ}} 19,3...19,7$ ;  $C_{\text{своб}}$  и  $O$  не более 0,3;  $N$  – следы; сумма примесей, определяемая спектральным анализом, не более 0,25. При испытаниях на абразивную способность установлено, что по этому показателю порошок карбида титана, полученный методом СВС, превосходит порошок, полученный карботермическим восстановлением оксида титана. Следовательно, он является высококачественным, технологичным и экономичным инструментальным материалом. Наибольший технико-экономический

эффект приносит его использование в качестве компонента абразивных паст для шлифования и полирования.

Карбидосталами называют материалы, состоящие из сталей и карбидов с их массовым содержанием от 20 до 70 %. В качестве карбидов обычно используют соединения титана и вольфрама. По свойствам и назначению они занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Карбидостали сочетают в себе свойства обеих составляющих: тугоплавкой твердой основы и стальной матрицы. Тугоплавкая составляющая обеспечивает сплав твердость, прочность и износостойкость, а сталь – вязкость и пластичность. Карбидостали получают методами порошковой металлургии [12]. Карбид титана применяется для изготовления карбидосталей: Р6М5Ф3–20% TiC (жидкофазное спекание); Р6М5К5–КТ20, 6Х6В3МФС–КТ20 (горячее изостатическое прессование); 6М5К5–КТ20 (горячая экструзия); Р5М5К5–20% TiC (горячее штампование). Твердость этих карбидосталей составляет 86...90 HRA, прочность на изгиб 1300...2000 МПа [13].

Карбид бора характеризуется уникальной комбинацией низкой плотности (2,52 г/см<sup>3</sup>), высокой твердости (до 40 ГПа для горячепрессованных изделий) и химической инертности в сочетании с высокой температурой плавления (2450 °С), вследствие чего керамика из этого соединения нашла применение в ряде областей современной техники [14]. Однако получение плотной керамики из этого соединения является трудной задачей из-за низкого значения коэффициента самодиффузии (он является следствием сильной ковалентной связи между атомами бора и углерода), низкой пластической деформации этого соединения и высокого сопротивления скольжению между его зернами [15]. Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик керамики на основе карбида бора является использование модифицирующих добавок. Их присутствие активирует процесс спекания за счет снижения энергии активации, что приводит к уменьшению размеров зерен, увеличению плотности, прочности и трещиностойкости спеченных композиций. Для этой цели можно использовать диборид

ды переходных металлов, в частности диборид титана [16–19].

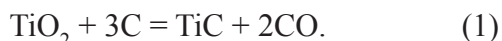
Цель данной работы – исследование процессов синтеза высокодисперсных порошков карбида и диборида титана, перспективных для изготовления режущего инструмента, износостойких покрытий, абразивов и керамики.

### Методика исследований

Реагентами при синтезе карбида и диборида титана служили оксид титана TiO<sub>2</sub> ОСЧ 7-3ТУ 6-09-3811-79 (содержание основного вещества 99 масс.%), нановолокнистый углерод – НВУ (величина удельной поверхности 150 м<sup>2</sup>/г, содержание основного вещества 99 масс.% [20]) и высокодисперсный карбид бора (средний размер частиц 2,1 мкм, содержание основного вещества 98,5 масс.% [21]). Эксперименты по получению карбида титана карботермическим методом проводились в печи сопротивления с графитовым нагревателем, а диборида титана – в индукционной печи тигельного типа ВЧ–25АВ. Рентгеновские исследования фазового состава образцов карбида и диборида титана проводились на дифрактометре *ARL X'TRA* (*Thermo Electron SA*) с использованием CuKα излучения (длина волны  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Диапазон углов  $2\theta$  обычно составлял от 20° до 70°. Определение содержания титана и примесей в образцах карбида и диборида титана выполнялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе *ARL-Advant'x* с Rh-анодом рентгеновской трубки. Погрешность измерений – 1 %. Содержание общего углерода в образцах карбида титана определялось на приборе *C-144* фирмы *LECO*. Погрешность измерений – 1 %. Определение содержания бора и прочих элементов для образцов диборида титана выполнялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) на спектрометре *IRIS Advantage* (*Thermo Jarrell Ash Corporation*). Погрешность измерений – 1 %. Морфология поверхности и размеры частиц образцов изучались на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss Sigma* (*Carl Zeiss*). Определение распределения размеров частиц/агрегатов выполнялось на лазерном анализаторе *MicroSizer 201* (ВА Инструментс). Погрешность измерений <5%.

## Результаты и их обсуждение

Шихта для получения карбида титана готовилась по стехиометрии для реакции:



Эксперименты по синтезу карбида титана проводились при следующих температурах: 1600, 1800, 2000 и 2100 °С (образцы 1-1, 1-2, 1-3 и 1-4 соответственно). Дифрактограммы образцов представлены на рис. 1.

При температурах термообработки 1600 и 1800 °С в образцах наряду с карбидом титана присутствует реагент – оксид титана. При более высоких температурах (2000 и 2100 °С) процесс карбидообразования завершается, о чем свидетельствует наличие в образцах только одной фазы (TiC). В табл. 1 приведены результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа однофазных образцов. Содержание элементов с атомной массой больше, чем у фтора (Al, Ni, Cu, Si, Ca, Fe, Nb, Cr, Zr), в примесях незначительно. Как видно из табл. 1, образцы достаточно

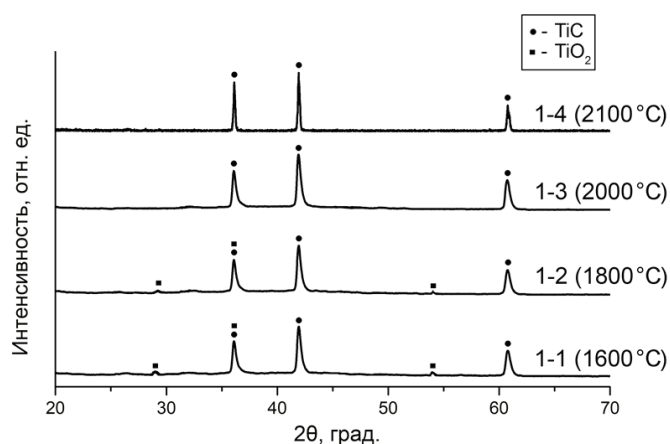


Рис. 1. Дифрактограммы образцов карбида титана

Fig. 1. Diffraction patterns of titanium carbide samples

схожи между собой по содержанию титана и общего углерода. Расчетное содержание в карбиде титана состава TiC: титана – 80,00 масс.%; углерода – 20,00 масс.%.

Расчетное содержание примесей в карбиде титана с учетом содержания 1 масс.% примесей в оксиде титана и НВУ составляет 1,92 масс.%. Приведенные в табл. 1 данные очень близки к расчетным, что является (наряду с незначительным содержанием примесей) доказательством высокой чистоты полученных продуктов. С учетом возможного содержания непрореагировавших диоксида титана и углерода содержание примесей в полученном карбиде титана можно оценить примерно в 2 масс.%. По совокупности результатов рентгенофазового и элементного анализа можно утверждать, что в данном случае процесс карбидообразования практически полностью завершается при температурах 2000 °С и выше. Таким образом, оптимальные условия синтеза карбида титана с использованием в качестве восстановителя и карбидизатора НВУ следующие: массовое соотношение  $\text{TiO}_2/\text{C}$  по стехиометрии на карбид TiC, проведение процесса в слабо восстановительной газовой среде (смесь  $\text{N}_2 + \text{CO}$ ) при температуре 2000...2100 °С.

На рис. 2 представлены снимки РЭМ-образцов, полученных при взаимодействии диоксида титана с углеродом при разных температурах. Образцы 1-3 и 1-4 практически состоят из однородных частиц.

Это является косвенным свидетельством завершения процесса карбидообразования. Можно также отметить, что частицы карбида титана преимущественно агрегированы, а края их ровные (форма не осколочная), что характерно для соединений, полученных по химическим реакциям.

Таблица 1

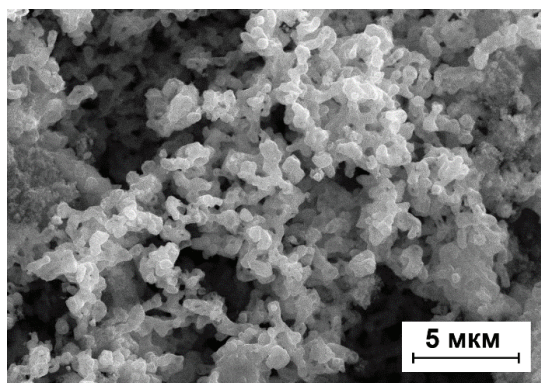
Table 1

### Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа образцов 1-3 и 1-4

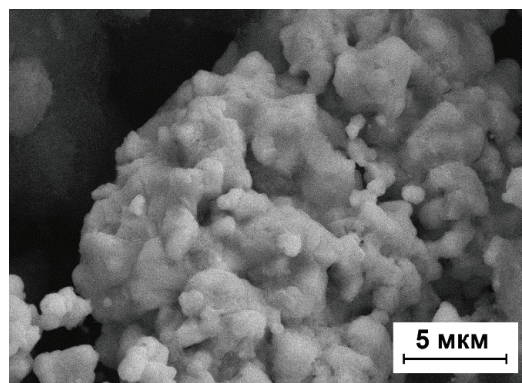
#### Results of X-ray fluorescence analysis of samples 1-3 and 1-4

Образец / Sample	Содержание, масс.% / Content, wt. %		
	Ti	$C_{\text{общ}} / C_{\text{total}}$	Примеси / Residual elements
1-3	79,49	19,6	1,69
1-4	79,42	19,8	1,71





а



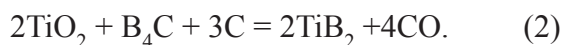
б

Рис. 2. Снимки РЭМ образцов 1-3 (а) и 1-4 (б)

Fig. 2. SEM images of samples 1-3 (a) and 1-4 (б)

По результатам седиментационного анализа образца 1-4, выполненного геометрическим методом моментов [22], средний размер частиц/агрегатов составляет 9,6 мкм, а стандартное отклонение 2,50 мкм. При величине стандартного отклонения в диапазоне от 2,0 до 4,0 мкм частицы/агрегаты «плохо отсортированы» или полидисперсны.

Шихта для получения диборида титана готовилась по следующей стехиометрии для химической реакции:



Эксперименты по синтезу диборида титана проводились при температурах 1600 и 1700 °С (образцы 2-1, 2-2, 2-3 и 2-4 соответственно). Дифрактограммы образцов показаны на рис. 3. При температурах термообработки 1600 и 1700 °С полученные образцы содержат только фазу  $\text{TiB}_2$  независимо от времени процесса. Наличие другого возможного продукта реакции – моноборида  $\text{TiB}$  не обнаружено.

В табл. 2 приведены результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа образцов 2-1 и 2-2.

Содержание элементов с атомной массой больше, чем у фтора (Al, Ni, S, Si, Nb, Zr), в примесях незначительно. Определение содержания бора и прочих элементов выполнялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связ-

занной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты анализа приведены в табл. 3.

Расчетное содержание титана в дибориде титана составляет 68,57 масс.%, а бора – 31,43 масс.%. Обращает на себя внимание тот факт, что полученные по основным элементам (Ti и B) данные двух принципиально различных методов анализа сопоставимы и близки к расчетным. Можно также утверждать, что увеличение продолжительности термообработки шихты от 20 до 30 мин практически не влияет на фазовый и элементный состав продуктов синтеза. С учетом наличия в дибориде титана примесей реагентов содержание основного вещества в нем можно

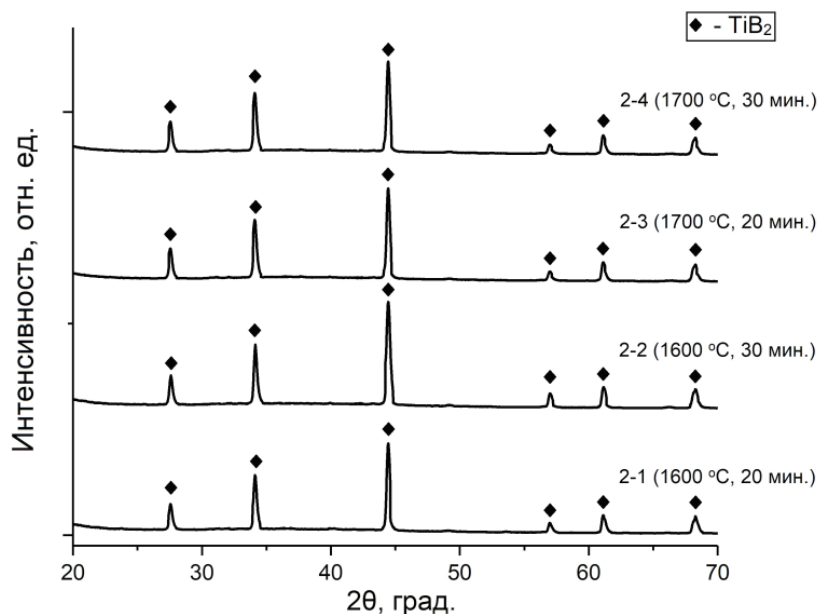


Рис. 3. Дифрактограммы образцов диборида титана

Fig. 3. Diffraction patterns of titanium diboride samples

Таблица 2

Table 2

**Результаты анализа образцов 2-1 и 2-2, определенные рентгеноспектральным флуоресцентным методом**

**Results of samples 2-1 and 2-2 determined by X-ray fluorescence analysis**

Образец / Sample	Содержание, масс.% / Content, wt. %		
	Ti	Примеси / Residual elements	≤ F*
2-1	68,28	0,57	1,15
2-2	68,36	0,48	1,16

\* Суммарное содержание элементов с атомной массой меньше, чем у фтора включительно / The total content of elements with atomic mass less than that of fluorine inclusive.

Таблица 3

Table 3

**Результаты анализа образцов диборида титана, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой**

**Results of analysis of titanium diboride samples determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**

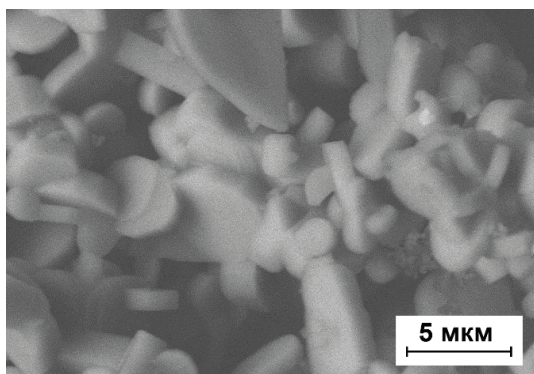
Образец / Sample	Содержание, масс.% / Content, wt. %		
	Ti	$B_{\text{общ}} / B_{\text{total}}$	Примеси / Residual elements
2-1	67,33	31,42	0,91
2-2	67,36	31,22	0,86

оценить в 97,5 масс.%. Оптимальными в данном случае условиями синтеза являются: массовое соотношение реагентов по стехиометрии на диборид титана и температура 1600...1700 °С. На рис. 4 представлены снимки РЭМ-образцов, полученных при взаимодействии диоксида титана с углеродом и карбидом бора при температуре 1700 °С и времени синтеза 20 и 30 мин.

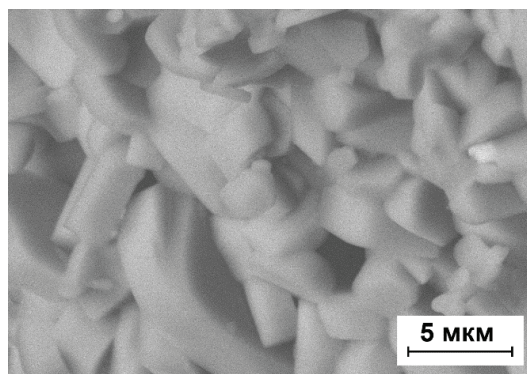
Образцы 2-3 и 2-4 практически состоят из однородных частиц. Это является косвенным свидетельством завершения процесса карбидообразования. Частицы имеют столбчатую форму с ровными краями. Они преимущественно агрегированы. Результаты седиментационного анализа образцов диборида титана, выполненные по методике, приведенной в [22], представлены в табл. 4.

Как следует из полученных результатов, с увеличением температуры термообработки от 1600 до 1700 °С размеры агрегированных частиц закономерно возрастают. Все порошкообразные образцы полидисперсны.

При анализе процессов карбидо- и боридообразования следует исходить из того, что при температурах синтеза давление паров углерода существенно ниже давления паров оксидов металлов и бора. Так, давление паров углерода при температурах: 1630, 1730, 1930 и 2130 °С составляет:  $3 \cdot 10^{-6}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,6 \cdot 10^{-3}$  и  $8,5 \cdot 10^{-2}$  Па соответственно [23]. Давление пара над оксидом титана при температуре 2030 °С (почти соответствует оптимальной температуре синтеза карбида титана) равно 1 Па, а при температуре 1730 °С (почти соответствует оптимальной температуре синтеза диборида титана) составляет 0,01 Па. Пар над этим оксидом содержит ионы  $Ti^{+}$  и  $TiO^{+}$ , молекулы  $TiO$  и  $TiO_2$ , атомы  $Ti$  [24]. Известно [25], что давление паров бора над системой карбид борууглерод при температуре 1730 °С (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида титана) равно 0,1 Па, а давление других газообразных компонентов на два порядка ( $BC_2$ ) и на три порядка ( $B_2C$ ) ниже. Таким образом, давление



а



б

Рис. 4. Снимки РЭМ образцов 2-3 (а) и 2-4 (б)

Fig. 4. SEM images of samples 2-3 (a) and 2-4 (б)

Таблица 4

Table 4

**Результаты седиментационного анализа образцов диборида титана****Results of sedimentation analysis of titanium diboride samples**

Образец / Sample	Средний размер частиц/агрегатов, мкм / Average particle / aggregate size, $\mu\text{m}$	Стандартное отклонение, мкм / Standard deviation, $\mu\text{m}$	Образец / Sample	Средний размер частиц/агрегатов, мкм / Average particle / aggregate size, $\mu\text{m}$	Стандартное отклонение, мкм / Standard deviation, $\mu\text{m}$
2-1	7,4	2,41	2-3	11,1	2,22
2-2	8,0	2,33	2,4	11,2	2,28

паров оксидов и бора при оптимальных температурах синтеза этих тугоплавких соединений значительно (на несколько порядков) превышает давление паров углерода. Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что эти процессы осуществляются путем переноса паров высших и низших оксидов на поверхность твердого углерода (синтез карбида титана) и переноса паров высших и низших оксидов наряду с парами бора на поверхность твердого углерода (синтез диборида титана). Это типичные адсорбционные процессы. Косвенным доказательством этого являются сравнительно короткое время синтеза рассматриваемых тугоплавких соединений. Далее после осуществления химических реакций следуют диффузионные процессы (хотя они реальны и при непосредственном контакте твердых реагентов). Несомненно, положительную роль в этих сравнительно быстро протекающих процессах играет развитая поверхность НВУ. Она явно сокращает время диффузионных процес-

сов, завершающихся полным превращением реагентов в целевые соединения.

Для изготовления керамики из карбида бора с модифицирующей добавкой из диборида титана шихту можно получать на основе реакции (2) с избытком карбида бора. Полное превращение реагентов в композиционный порошок  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  происходит в области температур  $1560\ldots 2200^\circ\text{C}$  [26]. Шихта, полученная по этой реакции, подвергалась компактированию. Снимок РЭМ шлифа спеченного образца представлен на рис. 5.

Светлые включения (частицы  $\text{TiB}_2$ ) с размерами до нескольких десятков микрон равномерно распределены в матрице из карбида бора. Поры отсутствуют.

**Выводы**

Проанализированы области применения карбида и диборида титана применительно к процессам металлообработки. Карбид титана



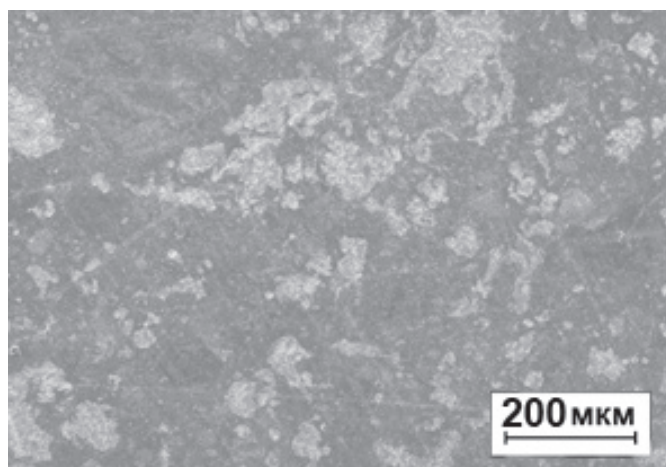


Рис. 5 Снимок РЭМ поверхности образца керамики  $B_4C-TiB_2$

Fig. 5. SEM image of the surface of a sample of ceramic  $B_4C-TiB_2$

применяется для изготовления безвольфрамовых твердых сплавов, износостойких покрытий, карбидосталей. Он перспективен для использования в качестве абразивного материала для доводочно-полировальных работ. Наряду с диборидом титана он применяется для изготовления режущего инструмента. Диборид титана перспективен для использования в качестве модифицирующей добавки при получении износостойкой керамики из карбида бора.

Исследованы процессы синтеза карбида и диборида титана с использованием в качестве восстановителя нановолокнистого углерода, характеризующегося высоким значением удельной поверхности (на уровне  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Изучены некоторые характеристики полученных порошков. Содержание основного вещества в них составляет 97,5...98,0 масс.%. Процессы образования этих соединений предположительно осуществляются путем переноса паров высших и низших оксидов на поверхность твердого углерода (синтез карбида титана) и переноса паров высших и низших оксидов наряду с парами бора на поверхность твердого углерода (синтез диборида титана). Порошки высокодисперсны (средний размер частиц находится на уровне 10 микрон) и полидисперсны. По этой причине они перспективны для ряда процессов металлообработки и при получении керамики на основе карбида бора.

## Список литературы

1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
3. Mroz C. Annual minerals review: titanium diboride // American Ceramic Society Bulletin. – 1995. – Vol. 74. – P. 158–159.
4. Доронькин Е.Д. Безвольфрамовые твердые сплавы // Цветные металлы. – 1983. – № 7. – С. 45–46.
5. Reactive hot pressing of Ti–B–C and Ti–C at  $1200^\circ\text{C}$  / L. Rangaraj, K. Barman, C. Divakar, V. Jayaram // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 5955–5961. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.016.
6. Mechanical properties and microstructure of  $TiB_2$ –TiC composite ceramic cutting tool material / B. Zou, C. Huang, J. Song, Z. Liu, L. Liu, Y. Zhao // International Journal of Refractory Metals and Hard materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011.
7. Effect of superfine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of  $TiB_2$ –TiC+ $Al_2O_3$  composite ceramic cutting tool materials / B. Zou, W. Ji, C. Huang, J. Wang, S. Li, K. Xu // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 585. – P. 192–202. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.119.
8. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: experiments and modeling approaches / S. Fouvry, B. Wendler, T. Liskiewits, M. Dudek, L. Kolodziejczyk // Wear. – 2004. – Vol. 257. – P. 641–653. – DOI: 10.1016/j.wear.2004.02.009.
9. Wang X.-h., Zou Z.-d., Qu S.-y. Microstructure of Fe-based alloy hardfacing coating reinforced by TiC–VC particles // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2006. – Vol. 13 (4). – P. 51–55. – DOI: 10.1016/S1006-706X(06)60078-2.
10. Адамовский А.А. Абразивные материалы из металлоподобных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. – 1974. – № 5. – С. 49–56.
11. Карбид титана, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – высокоэффективный абразивный материал / А.Г. Мержанов, Г.Г. Карюк, И.П. Боровинская, С.Ю. Шаривкер, Е.И. Мошковский, В.К. Прокудина, Е.Г. Дядько // Порошковая металлургия. – 1981. – № 10. – С. 50–55.
12. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. – Томск: Изд-во науч.-техн. лит., 2006. – 240 с.
13. Свистун Л.И. Карбидостали конструкционного назначения: изготовление, свойства, применение



ние (обзор) // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 3. – С. 41–50.

14. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.

15. Zhang W., Yamashita S., Kita H. Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics – a review // *Advances of Applied Ceramics*. – 2019. – Vol. 118 (4). – P. 222–239. – DOI: 10.1080/17436753.2019.1574285.

16. Influence of  $TiB_2$  content on microstructure and hardness of  $TiB_2$ – $B_4C$  composite / T.S. Srivatsan, G. Guruprasad, D. Black, R. Radhakrishnan, T.S. Sudarshan // *Powder Technology*. – 2005. – Vol. 159. – P. 161–167. – DOI: 10.1016/j.powtec.2005.08.003.

17. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of  $B_4C$ – $TiB_2$  nanocomposites // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 51. – P. 224–232. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003.

18. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered  $B_4C$ – $TiB_2$  composite / S. Huang, K. Vanmeensel, O. Malek, O. Van der Biest, J. Vleugels // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – Vol. 528 (3). – P. 1302–1309. – DOI: 10.1016/j.msea.2010.10.022.

19. Effects of carbon and silicon on microstructure and mechanical properties of pressureless sintered  $B_4C$ /  $TiB_2$  composites / Y. Zhu, H. Cheng, Y. Wang, R. An // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 772. – P. 537–545. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.129.

20. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 1239–1246.

21. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе / Ю.Л. Крутский, Ю.К. Непочатов, А.Н. Пель, И.Н. Сквородин, К.Д. Дюкова, Т.М. Крутская, И.Д. Кучумова, О.Э. Матц, А.Г. Тюрин, Ю.Ю. Эмурлаева, С.И. Подрябинкин // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, вып. 6. – С. 719–727. – DOI: 10.1134/S0044461819060045.

22. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. – 2001. – Vol. 26. – P. 1237–1248.

23. Свойства элементов. Ч. 1: справ. изд. / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

24. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. – М.: ЛКИ, 2008. – 480 с.

25. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. – Киев: Наукова думка, 1973. – 272 с.

26. Determination of the optimal temperature range for synthesis of  $B_4C$ – $TiB_2$  and  $B_4C$ – $ZrB_2$  powder composite materials / V.A. Shestakov, T.S. Gudyma, Yu.L. Krutskii, N.F. Uvarov // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 31. – P. 56–58. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.822.

## Конфликт интересов

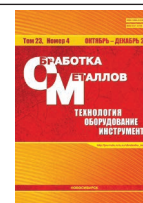
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



# Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Synthesis of titanium carbide and titanium diboride for metal processing and ceramics production

Yuri Krutskii <sup>1, a, \*</sup>, Evgeny Maksimovskii <sup>2, b</sup>, Roman Petrov <sup>3, c</sup>, Olga Netskina <sup>3, 4, d</sup>,  
 Arina Ukhina <sup>5, e</sup>, Tatiana Krutskaya <sup>6, f</sup>, Tatiana Gudyma <sup>7, g</sup>

<sup>1</sup> Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

<sup>2</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS, 3 Academician Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>3</sup> Borekov Institute of Catalysis SB RAS, 5, Academician Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>4</sup> Novosibirsk State University, 1 Pirogova str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>5</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 18 Kutateladze st., Novosibirsk, 630128, Russian Federation

<sup>6</sup> Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, 113 Leningradskaya st., Novosibirsk, 630008, Russian Federation

<sup>7</sup> Novosibirsk Chemical Engineering College named after D.I. Mendeleev, 26 Sadovaya st., Novosibirsk, 630102, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2524-4143>, [krutskii@yandex.ru](mailto:krutskii@yandex.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1555-2719>, [eugene@niic.nsc.ru](mailto:eugene@niic.nsc.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2335-7032>, [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2323-7372>, [netskina@catalysis.ru](mailto:netskina@catalysis.ru),

<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1878-0538>, [auhina181@gmail.com](mailto:auhina181@gmail.com), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8003-4523>, [t.krutskaya@mail.ru](mailto:t.krutskaya@mail.ru),

<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4724-3371>, [gudymatan@mail.ru](mailto:gudymatan@mail.ru)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 26 August 2021

Revised: 24 September 2021

Accepted: 16 October 2021

Available online: 15 December 2021

#### Keywords:

Titanium carbide

Titanium diboride

Tungsten-free hard alloys

Carbide steel

Ceramics

#### Funding

The work was carried out in accordance with the state order of the Ministry of Education and Science (code FSUN 2020-0008).

#### Acknowledgements

Research was conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

### ABSTRACT

**Introduction.** Titanium carbide and diboride are characterized by high values of hardness, chemical inertness and for this reason are widely used in modern technology. This paper provides information on the synthesis of titanium carbide and diboride by carbothermal and carbide-boron methods, respectively, on the use of titanium carbide as an abrasive and in the manufacture of tungsten-free hard alloys, carbide steels, wear-resistant coatings, as well as titanium diboride in the production of cutting tools and ceramics based on boron carbide. **The aim of this work** is to study the processes of synthesis of highly dispersed powders of titanium carbide and diboride, which are promising for the manufacture of cutting tools, wear-resistant coatings, abrasives and ceramics. **Research methods.** Titanium oxide  $TiO_2$ , nanofibrous carbon (NFC), and highly dispersed boron carbide were used as reagents for the synthesis of titanium carbide and diboride. Experiments to obtain titanium carbide were carried out in a resistance furnace, and titanium diboride in an induction furnace. X-ray studies of the phase composition of titanium carbide and diboride samples were carried out on an ARL X-TRA diffractometer (Thermo Electron SA). The determination of the content of titanium and impurities in the samples of titanium carbide and diboride was carried out by the X-ray spectral fluorescence method on an ARL-Advant'x analyzer. The total carbon content in the titanium carbide samples was determined on an S-144 device from LECO. The content of boron and other elements for titanium diboride samples was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES) on an IRIS Advantage spectrometer (Thermo Jarrell Ash Corporation). The surface morphology and particle sizes of the samples were studied using a Carl Zeiss Sigma scanning electron microscope (Carl Zeiss). The determination of the particle/aggregate size distribution was performed on a MicroSizer 201 laser analyzer (BA Instruments). **Results.** The paper proposes technological processes for obtaining highly dispersed powders of titanium carbide and diboride. The optimum synthesis temperature for titanium carbide is 2,000...2,100 °C, and for titanium diboride 1,600...1,700 °C. The content of the basic substance is at the level of 97.5...98.0 wt. %. **Discussion.** A possible mechanism for the formation of titanium carbide and diboride is proposed, which consists in the transfer of vapors of titanium oxides to the surface of solid carbon (synthesis of titanium carbide) and vapors of boron and titanium oxides to the surface of solid carbon (synthesis of titanium diboride). Due to the high purity and dispersion values, the resulting titanium carbide powder can be used as an abrasive material and for the manufacture of tungsten-free hard alloys, carbide steels, wear-resistant coatings, and titanium diboride powder can be used for the preparation of cutting tools and ceramics based on boron carbide.

**For citation:** Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Petrov R.V., Netskina O.V., Ukhina A.V., Krutskaya T.M., Gudyma T.S. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride for metal processing and ceramics production. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 4, pp. 155–166. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.4-155-166. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Krutskii Yuri L., Ph.D. (Engineering), Associate Professor  
 Novosibirsk State Technical University,  
 20 Prospekt K. Marksa,  
 630073, Novosibirsk, Russian Federation  
 Tel.: +7-953-882-18-92, e-mail: [krutskii@yandex.ru](mailto:krutskii@yandex.ru)

## References

1. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. *Karbid titana: poluchenie, svoystva, primeneniye* [Titanium carbide: preparation, properties, application]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 216 p.
2. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *Vysokotemperaturnye boridy* [High temperature borides]. Moscow, Metallurgiya, Chelyabinsk branch Publ., 1991. 368 p.
3. Mroz C. Annual minerals review: titanium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, vol. 74, pp. 158–159.
4. Doron'kin E.D. Bezvol'framovye tverdye splavy [Tungsten-free hard alloys]. *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*, 1983, no. 7, pp. 45–46. (In Russian).
5. Rangaraj L., Barman K., Divacar C., Jayaram V. Reactive hot pressing of Ti–B–C and Ti–C at 1200° C. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 5955–5961. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.016.
6. Zou B., Huang C., Song J., Liu Z., Liu L., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure of TiB<sub>2</sub>–TiC composite ceramic cutting tool material. *International Journal of Refractory Metals and Hard materials*, 2012, vol. 35, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011.
7. Zou B., Ji W., Huang C., Wang J., Li S., Xu K. Effect of superfine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>–TiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic cutting tool materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 585, pp. 192–202. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.119.
8. Fouvry S., Wendler B., Liskiewits T., Dudek M., Kolodziejczyk L. Fretting wear analysis of TiC/VC multi-layered hard coatings: experiments and modeling approaches. *Wear*, 2004, vol. 257, pp. 641–653. DOI: 10.1016/j.wear.2004.02.009.
9. Wang X.-h., Zou Z.-d., Qu S.-y. Microstructure of Fe-based alloy hardfacing coating reinforced by TiC-VC particles. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006, vol. 13 (4), pp. 51–55. DOI: 10.1016/S1006-706X(06)60078-2.
10. Adamovskii A.A. Abrazivnye materialy iz metallopodobnykh tugoplavkikh soedinenii [Abrasive materials from metal-like refractory compounds]. *Poroshkovaya metallurgiya = Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1974, no. 5, pp. 49–56. (In Russian).
11. Merzhanov A.G., Karyuk G.G., Borovinskaya I.P., Sharivker S.Yu., Moshkovsky E.I., Prokudina V.K., Dyadko E.G. Karbid titana, poluchennyi metodom samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza – vysokoeffektivnyi abrazivnyi material [Titanium carbide obtained by self-propagating high-temperature synthesis is a highly efficient abrasive material]. *Poroshkovaya metallurgiya = Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1981, no. 10, pp. 50–55. (In Russian).
12. Kul'kov S.N., Gnyusov S.F. *Karbidostali na osnove karbidov titana i vol'frama* [Carbide steels based on titanium and tungsten carbides]. Tomsk, Scientific and Technical Literature Publ., 2006. 240 p.
13. Svistun L.I. Karbidostali konstruksionnogo naznacheniya: izgotovlenie, svoystva, primeneniye (obzor) [Carbide steel for structural purposes: manufacturing, properties, application (review)]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Universities' Proceedings. Powder metallurgy and functional coatings*, 2009, no. 3, pp. 41–50. (In Russian).
14. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Karbid bora* [Boron carbide]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 216 p.
15. Zhang W., Yamashita S., Kita H. Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics – a review. *Advances of Applied Ceramics*, 2019, vol. 118 (4), pp. 222–239. DOI: 10.1080/17436753.2019.1574285.
16. Srivatsan T.S., Gurupsarad G., Black D., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S. Influence of TiB<sub>2</sub> content on microstructure and hardness of TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C composite. *Powder Technology*, 2005, vol. 159, pp. 161–167. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.08.003.
17. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> nanocomposites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 51, pp. 224–232. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003.
18. Huang S., Vanmeensel K., Malek O., Biest O., Van der Vleugels J. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composite. *Materials Science and Engineering A*, 2011, vol. 528 (3), pp. 1302–1309. DOI: 10.1016/j.msea.2010.10.022.
19. Zhu Y., Cheng H., Wang Y., An R. Effects of carbon and silicon on microstructure and mechanical properties of pressureless sintered B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 772, pp. 537–545. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.129.



20. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G. Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1239–1246.
21. Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Mats O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, vol. 92, no. 6, pp. 750–758. DOI: 10.1134/S1070427219060041. (In Russian).
22. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, vol. 26, pp. 1237–1248.
23. Samsonov G.V., ed. *Svoistva elementov* [Properties of the elements]. Pt. 1. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 216 p.
24. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Termodinamika ispareniya oksidov* [Thermodynamics of evaporation of oxides]. Moscow, LKI Publ., 2008. 480 p.
25. Bolgar A.S., Turchanin A.G., Fesenko V.V. *Termodinamicheskie svoistva karbidov* [Thermodynamic properties of carbides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1973. 272 p.
26. Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F. Determination of the optimal temperature range for synthesis of  $B_4C$ - $TiB_2$  and  $B_4C$ - $ZrB_2$  powder composite materials. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 31, pp. 56–58. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.822.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).