

Research Paper

The role of Ex-situ 0.5wt.% B₄C reinforcement and later formed In-situ TiC and TiB_w on microstructural evolution of Ti-10Mo mixed powder alloy

Marjan Ranjbari Asl¹, Mazyar Azadbeh^{2*}, Abbas Sabahi Namini³

1. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Materials Engineering Dept., Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
3. Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

Received: 2023/06/26

Revised: 2023/08/23

Accepted: 2023/08/28

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.32053.2003](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32053.2003)

Keywords:

Titanium-molybdenum composite, boron carbide, titanium diboride and titanium carbide, spark plasma sintering, in situ reinforcements.

Abstract

Introduction: In titanium-molybdenum composites reinforced with boron carbide particles, which are produced by spark plasma sintering method, the reaction between the matrix and reinforcement particles can lead to the formation of TiB + TiC hybrid composition. On the other hand, the crystal structure of titanium-molybdenum alloys is strongly depend on the amount of molybdenum added and according to the results obtained in previous researches, it has been determined that in order to achieve a uniform distribution of alpha + beta dual phase structure and optimal mechanical properties, at least 10% of molybdenum should be added to titanium.

Therefore, the main purpose of this research, is evaluating the effect of adding 0.5% of boron carbide to the Ti-10Mo mixed powder, SPSed at various sintering temperature on densification, enhancing Mo diffusion in Ti (which leads to microstructural evolution to β and $\alpha+\beta$), and the formation of in-situ hybrid reinforcement.

Methods: In this research, Ti-10 wt.% Mo-0.5 wt.% B₄C composite samples was consolidated in a SPS machine following cold uniaxial precompaction by applying maximum 10 MPa and then SPS in vacuum below 1 Pa at 1150, 1300 and 1450°C with 50°C/min heating rate under 20 MPa pressure. Subsequently at each sintering temperature the applied pressure was increased to 50 MPa and the final holding time at that temperature was 5 min.

Microstructural changes and physical and mechanical properties of produced composites were evaluated in order to measure the effect of increasing temperature and determining the mechanism. In addition, to get more information concerning microstructural evolution, qualitative investigations such as phase analysis of sintered samples to know constituents phases, were performed.

Findings: The results showed that the density increased with the rising sintering temperature. Also, the reaction between boron carbide particles with the matrix has been encouraged with sintering temperature and led to the formation of TiB and TiC in situ reinforcements. On the other hand, relatively uniform distributed of ex-situ and in-situ reinforcements is important in improved mechanical properties. Here, uniformly distributed Mo particles and their diffusion to matrix is important in better homogenization.

Citation: Marjan Ranjbari, Mazyar Azadbeh, Abbas Sabahi Namini, The role of Ex-situ 0.5wt.% B₄C reinforcement and later formed In-situ TiC and TiB_w on microstructural evolution of Ti-10Mo mixed powder alloy. Quarterly Journal of New Materials. 2023; 13 (50): 19-32.

*Corresponding author: Mazyar Azadbeh

Address: Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Tell: +98(041)33459452

Email: azadbeh@sut.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Nowadays, composite structures are used to obtain materials with properties such as corrosion resistance and high toughness, as well as special strength and light weight [1, 2, 3]. Titanium and its alloys are suitable for aerospace applications and the processing of chemical, nuclear, medical and military materials due to their high strength-to-weight ratio, excellent corrosion resistance, high temperature resistance, and compatibility with the body's environment [4, 5, 6]. To improve the physical and mechanical properties of titanium and its alloys, methods such as adding ceramic reinforcement particles to the titanium matrix material can be used. Choosing the type of reinforcement has a great impact on the properties of composites. Among the most used reinforcements for titanium-matrix composites, e. g. TiB, TiB₂, TiC, TiN, B₄C, Si₃N₄, Al₂O₃, SiC, the reinforcements with thermal expansion coefficient similar to the titanium matrix such as titanium diboride and titanium carbide and boron carbide particle additives are known as the most suitable reinforcement materials [7, 8]. In order to make titanium composites reinforced with ceramic particles, the manufacturing technique has been developed by in-situ and ex-situ methods [9, 10]. The method of synthesizing reinforcement particles in the matrix, during in-situ construction, is known as a suitable method. By using this method, mechanical properties can be improved [11, 12, 13].

A few methods in powder metallurgy route can be applied for making titanium composites reinforced with ceramic particles [14, 15]. Among them, spark plasma sintering by combining pressure and heat has a good potential to achieve increased relative density and improved physical and mechanical properties [16, 17, 18, 19].

According to the previous researches on Ti-Mo alloys, it was observed that the presence of molybdenum element decreased the temperature of Ti_α→Ti_β transformation [20, 21, 22]. Balaji et al [23], added three different weight fractions of B₄C (1.2, 2.3 and 3.4 wt%) to titanium matrix and studied the densification and microstructure of SPSed samples. The formation of in-situ phases of TiC and TiB is reported by their research team. Jia et al [24, 25], have also implemented another research project

to investigate on in-situ competitive reactions between titanium and B₄C reinforcement under solid state. This work presents a complete explanation of partial B₄C decomposition and mutual diffusion of Ti, and B & C atoms into the B₄C and Ti matrix respectively, leading to formation of in-situ phases. On the other hand, the effects of adding Mo to TMCs have studied by Xu et al [26]. According to their report, adding Mo to titanium matrix can conduct to grain refinement of the matrix through the solution of this element into the titanium, obtaining higher strength values in the composite samples.

The localized exothermic reaction, which prepared by reinforcement, can promote the diffusion of Mo in Ti which leads to developing beta phase. As well as, in the case of ex-situ added B₄C reacts with Ti matrix (here, these reactions are the mentioned above exothermic reactions) and produce whiskers like TiB and semispherical TiC, which are known as in-situ reinforcements. These in-situ reinforcements in their turn are responsible to improving mechanical properties [27, 28, 29]. The purpose of this research is to investigate the effect of sintering temperature in progressing of exothermic reaction between added boron carbide as reinforcement with Ti-10Mo matrix alloy.

Materials and Methods

Commercially available Ti (particle size < 60 μm; purity > 98%; Sigmaaldrich Co.), B₄C (particle size < 10 μm; purity > 97%; Sigmaaldrich Co.) and Mo (particle size < 20 μm; purity > 99%; Sigmaaldrich Co.) powders were used as raw materials.

0.5 wt.% B₄C powder was added to the elemental mixed Ti-10Mo powder. The prepared combination was mixed in a turbula mixer for 5 h at 60 rpm. For producing Ti-10Mo-0.5wt.%B₄C composite, a spark plasma sintering apparatus (EF-SPS-20T-10) equipped to a graphite die were utilized. The initial pressure for primary cold densification was 10 MPa, and then they were heated to temperatures of 1150, 1300 and 1450°C with 50°C/min heating rate in vacuum below 1 Pa, under the pressure of 20 MPa. After reaching each sintering temperature the applied pressure was increased to 50 MPa and the final holding time at that temperature was 5 min. The disk-shaped samples, with diameter of 50 mm and

thickness of 7 mm, were produced under each selected sintering temperatures. 6 samples by the wire-cut extracted from each of these disk samples, which includes 2 tensile test samples and 2 samples for transverse rupture strength test and 2 others for microstructural and phase investigations.

The transverse rupture strength and tensile strength tests were accomplished according to ASTM-B528 and ASTM-B925 standards, respectively.

The theoretical density of the composites was calculated by the rule of mixture, and afterward the sintered density was measured by Archimedes principle.

Kroll's reagent as an etchant were implemented (its composition was distilled H₂O: 85 ml, HNO₃: 10 ml and HF: 5 ml). Optical microscope and SEM microscope (Cam Scan 2300, Czech) were used to reveal microstructural characteristics, which the latter one equipped with a DXP-X10P EDS analyzer. For phase identification, a D5000 Siemens XRD was utilized.

Findings and Discussion

X-ray diffraction analysis was performed to distinguish the formation of in situ formed new phases. The peaks related to Ti (α), Ti (β) and Mo are visible in all three samples, but the peaks intensities have changed with temperature increase. As it is clear, with rising sintering temperature, the intensity of Mo decreases, while the intensity of Ti (β) increases. It can also be seen that with rising the sintering temperature, some newly in situ formed stable phases namely TiB and TiC, were revealed. Here, the intensities of the TiB peaks increase with temperature from 1150 to 1450°C.

The sintered density of 4.14 g/cm³ which obtained at 1150°C increased to 4.53 g/cm³ by sintering at 1450°C.

According to the microstructure, at the temperature of 1150°C, uniformly distributed unreacted B₄C, like relatively dark spots, also diffused rim around the remained Mo particles are seen.

By increasing the temperature to 1300°C, TiC phase and also a few nucleated whiskers like TiB are observed in the microstructure, which is an evidence to formation of in-situ reinforcement. Here, increased sintering temperature and the heat released from the

progress of locally exothermic reactions enhanced Mo diffusion to Ti matrix particles are observed in the matrix that the appearance of both can be related to the creation of in-situ reinforcement. While at higher sintering temperatures Mo particles dissolve in the Ti matrix and the reaction of transformation of ex-situ added to in_situ formed, reinforcements was considerably progressed at 1450°C. So that most of B₄C particles converted to TiB + TiC phases, as seen clearly in the related micrograph and fracture morphology.

The ultimate tensile strength (UTS) and elongation of composite samples improved by rising sintering temperature. The highest obtained values, namely UTS of 631 MPa and elongation of 5.94 respectively, achieved at 1450°C. The samples sintered at 1150°C have the lowest tensile strength (418 MPa). The transverse rupture strength of the samples has approximately doubled by increasing sintering temperature from 1150 to 1450°C (improved from 745 to 1338 MPa). Similarly, the macro hardness of Ti-Mo-0.5B₄C samples increased from 198 at 1150°C to 396 at 1450°C.

In all the sintered samples, the fracture morphology is mostly brittle fracture, and cleavage areas are more evident at higher temperatures. It seems at a temperature of 1300°C, boron carbide particles start to react with substrate and result in formation of the newly formed reinforcement (transformation of ex-situ to in-situ). So that, almost spherical particles of TiC have appeared and in some places a limited number of whiskers like TiB are being formed. At the same time, the developed alpha layered structure can be seen. At the temperature of 1450°C, the number of whiskers like TiB with a large size was increased obviously, and to a limited extent, spherical particles like TiC are also seen in the fracture morphology. The increasing presence of these two particles with rising temperature is a reason for the progress of the reaction and going to completion of conversion of boron carbide particles into TiB+TiC phases.

Conclusion

Based on the research, Ti-10Mo composite samples containing 0.5% boron carbide reinforcement were successfully sintered by arc plasma method at temperatures of 1150, 1300 and 1450°C for 5 minutes under the external pressure of 50 MPa.

By increasing the sintering temperature from 1150 to 1300 and 1450 °C, the density of the samples increased from 4.14 to 4.33 and 4.53 g/cm³, respectively. In the same way, mechanical properties such as tensile strength, elongation, transverse rupture strength, hardness are also improved, so that the maximum value of these properties is 631 MPa, 5.94, 1338 MPa, 396 MPa, respectively, at a temperature of 1450 °C.

Microstructural evolution with increasing temperature, includes pore elimination, dissolved Mo in matrix and formation of in situ dominantly whiskers like TiB and also spherical TiC is in a good coordination with improving physical and mechanical properties.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

This research was financially supported by Dr Abbas Sabahi, the author and Sahand University of Technology.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Maziyar Azadbeh, Abbas Sabahi Namini.

Perform tests: Marjan Ranjbari.

Methodology and data analysis: Marjan Ranjbari, Maziyar Azadbeh.

Supervision and final writing: Marjan Ranjbari, Maziyar Azadbeh.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

نقش تقویت کننده ی برون جای B_4C و درون جای TiC و TiB_w در تحولات ساختاری آلیاژ مخلوط پودری $Ti-10Mo$

مرجان رنجبری اصل^۱، مازیار آزاده^{۲*}، عباس صباحی نمینی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۲. استاد، مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۳. دانشیار، مهندسی مواد دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده

مقدمه: در کامپوزیت‌های زمینه تیتانیوم - مولیبدن تقویت شده با ذرات کاربید بور که به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید می‌شوند، واکنش بین زمینه و ذرات تقویت کننده می‌تواند موجب شکل‌گیری ترکیب هیبریدی $TiB + TiC$ شود. از طرفی ساختار کریستالی آلیاژهای تیتانیوم - مولیبدن به شدت به مقدار مولیبدن اضافه شده وابسته بوده و با توجه به نتایج بدست آمده در پژوهش‌های قبلی مشخص شده است که برای دستیابی به توزیع یکنواختی از ساختار دوفازی آلفا + بتا و خواص مکانیکی بهینه، بایستی حداقل ۱۰ درصد وزنی مولیبدن به تیتانیوم افزوده شود. لذا هدف اصلی از انجام این پژوهش، بررسی تاثیر افزودن ۰/۵ درصد وزنی کاربید بور به آلیاژ تیتانیوم - مولیبدن در دمای‌های تفجوشی مختلف بر میزان چگالش، بهبود حالیت مولیبدن در تیتانیوم (که موجب تحولات ساختاری به β و $\beta+\alpha$ می‌شود) و شکل‌گیری محصولات فازی با ترکیب هیبریدی مذکور است.

روش: به همین منظور، نمونه‌هایی با ترکیب $Ti-10Mo-0.5B_4C$ در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۵ دقیقه و تحت فشار ۵۰ مگاپاسکال به روش SPS تفجوشی شدند. تحولات ریزساختاری و خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های تولیدی بعنوان معیاری برای سنجش تاثیر افزایش دما در میزان تولید تقویت کننده های درجا و به تبع آن مقدار فاز بتای تولید شده در نتیجه ی ترغیب واکنش های گرمزای موضعی و تعیین مکانیزم، مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه براین برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر، بررسی‌های کیفی همچون آنالیز فازی نمونه‌های تفجوشی شده انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با ازدیاد دمای تفجوشی، چگالی افزایش یافته است. هم چنین انجام واکنش بین ذرات کاربید بور با زمینه نیز ترغیب شده و موجب پیدایش تقویت های درجای TiB و TiC شده است. از طرفی استقرار نسبتا یکنواخت شان در زمینه دلیلی بر بهبود خواص مکانیکی می‌باشد. در این میان بایستی به تاثیر انحلال بیشتر مولیبدن و متعاقبا یکنواخت شدن بیشتر آن نیز اشاره کرد.

نتیجه‌گیری: افزایش چگالی با دمای تفجوشی، از دلایل مهم بهبود خواص مکانیکی می باشد. با توجه به بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت ها، مشاهده شد که استحکام کشش نهایی (UTS) و همچنین ازدیاد طول نمونه های کامپوزیتی با افزایش دمای تفجوشی، افزایش یافت. افزایش دمای تفجوشی منجر به تراکم نسبی بالاتر و تولید فازهای درجای بیشتر گردید.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۵

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۶/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۰۶

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.32053.2003](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32053.2003)

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت تیتانیوم-مولیبدن، کاربید بور، دی‌بوراید تیتانیوم و کاربید تیتانیوم، تفجوشی قوس پلاسمای تقویت کننده های درجا.

* نویسنده مسئول: مازیار آزاده

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۴۵۹۴۵۲

پست الکترونیکی: azadbeh@sut.ac.ir

را به تیتانیوم زمینه اضافه کردند و چگالی و ریزساختار نمونه های تف جوشی شده را مطالعه کردند. تشکیل فازهای درجا TiC و TiB توسط تیم تحقیقاتی آنها گزارش شده است. علاوه بر این، چگالی نسبی بیش از ۹۹٪ برای نمونه ها با ۱/۲ درصد وزنی B₄C که در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت فشار خارجی ۴۰ مگاپاسکال تف جوشی شده بودند، به دست آمد. جیا و همکارانش [۲۵، ۲۴] پروژه تحقیقاتی برای بررسی واکنش های درجا بین تیتانیوم و تقویت کننده B₄C تحت حالت جامد را بررسی کردند. این کار توضیح کاملی از تجزیه ذرات B₄C و نفوذ متقابل تیتانیوم و اتم های B و C به کاربید بور و تیتانیوم زمینه، منجر به تشکیل فازهای درجا می گردد. از طرفی چو و همکارانش [۲۶] نشان دادند که اضافه کردن Mo به تیتانیوم زمینه، می تواند به پالایش دانه زمینه از طریق حل شدن این عنصر در تیتانیوم، و دستیابی به بالاترین مقادیر استحکام در نمونه های کامپوزیتی، منجر شود. واکنش گرمای موضعی، که توسط تقویت کننده بوجود می آید، می تواند به پیشرفت نفوذ Mo در Ti زمینه کمک کرده و منجر به توسعه فاز بتا شود. همچنین، در مورد B₄C برون جای، که با زمینه Ti واکنش می دهد (در اینجا، این واکنش ها، همان واکنش های گرمازا ذکر شده در بالا هستند) و ویسکوزهایی مانند TiB و ذرات نیمه کروی TiC تولید می کنند که به عنوان تقویت کننده های درجا شناخته می شوند. این تقویت کننده های درجا به نوبه ی خود مسئول بهبود خواص مکانیکی می باشند [۲۷، ۲۸، ۲۹]. در واقع هدف از این تحقیق بررسی تاثیر دمای تف جوشی در میزان پیشرفت واکنش گرمای بین کاربید بور اضافه شده به عنوان تقویت کننده با آلیاژ زمینه Ti-10Mo می باشد. پس ابتکار این تحقیق را می توان بدین ترتیب توصیف نمود که با افزودن تقویت کننده ی برون جای B₄C به زمینه تیتانیوم-مولیبدن اولاً در نتیجه واکنش تقویت کننده با زمینه، تقویت کننده های درجا TiB و TiC در کامپوزیت ایجاد خواهند شد و از طرف دیگر با توجه به گرمازا بودن این واکنش می توان چنین در نظر گرفت که مکانهای قرار گرفتن تقویت کننده ی برون جای بعنوان المان های حرارتی کوچک کاشته شده در زمینه عمل نمایند که حاصل آن نفوذ بیشتر مولیبدن در زمینه تیتانیومی و در واقع توسعه بیشتر فاز بتا باشد.

مواد و روش ها

در جدول ۱- اندازه، درصد خلوص و چگالی پودرهای اولیه مشخصات پودرهای مصرفی اولیه آورده شده است. تمامی پودرهای خام مورد استفاده، از شرکت (Sigmaaldrich Co) تهیه شدند.

جدول ۱- اندازه، درصد خلوص و چگالی پودرهای اولیه

عنصر	اندازه ذرات (μm)	خلوص (%)	چگالی (g/cm ³)
Ti	<۶۰	>۹۸	۴/۴۵
Mo	<۲۰	>۹۹	۱۰/۲۵
B ₄ C	<۱۰	>۹۷	۲/۴۴

امروزه برای دستیابی به موادی با خواصی چون مقاومت به خوردگی و چقرمگی بالا و همچنین استحکام ویژه و وزن سبک، از ساختارهای کامپوزیتی که شامل دو یا چند فاز با خواص متفاوت می باشند، استفاده می شود [۱]. تیتانیوم و آلیاژهای آن، به علت نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت به خوردگی عالی و چگالی پایین و مقاومت در برابر حرارت بالا و سازگاری با محیط بدن برای کاربردهای هوا فضا و فرآوری مواد شیمیایی و هسته ای و پزشکی و نظامی مناسب هستند [۲، ۱، ۳]. از طرف دیگر، به دلیل برخی ویژگی هایی همچون ضریب اصطکاک بالا، مدول الاستیک پایین، قابلیت تغییر شکل پایین و هزینه تولید بالا، کاربرد این فلز در برخی صنایع با محدودیت هایی روبرو می باشد. به همین دلیل بر اساس برخی پژوهش های انجام گرفته، مشخص شده است که می توان خواص فیزیکی و مکانیکی تیتانیوم و آلیاژ های آن را با اضافه کردن ترکیبات تقویت کننده بر اساس اصول ساخت کامپوزیت های زمینه فلزی بهبود بخشید [۴، ۵، ۶]. برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی این آلیاژها می توان از روش هایی همچون افزودن ذرات تقویت کننده سرمایی به ماده ی زمینه (تیتانیوم) استفاده کرد [۷]. انتخاب نوع تقویت کننده تاثیر زیادی در خواص کامپوزیت ها دارد. برای کامپوزیت های با زمینه تیتانیوم از بین تقویت کننده های موجود همچون TiB₂ , TiB , TiC , TiN , B₄C , Si₃N₄ , Al₂O₃ , شونند [۸، ۹]. زیرا دارای مدول الاستیک بالا و ضرایب انبساط حرارتی تقریباً مشابه با زمینه تیتانیومی بوده و در نتیجه دارای خواص فیزیکی و مکانیکی خوبی می باشند [۱۰]. برای ساختن کامپوزیت های تیتانیومی تقویت شده با ذرات سرمایی، تکنیک ساخت کامپوزیت به روش درجا و برون جای توسعه یافته است. اصل اساسی تکنیک درجا این است که ذرات ظریف و سرمایی پایدار در اثر واکنش بین عناصر در یک زمینه فلزی به صورت درجا تشکیل می شوند. که با استفاده از این روش می توان خواص مکانیکی بهبود یافته را افزایش داد [۱۱، ۱۲، ۱۳]. روش های متالورژی پودر برای ساخت کامپوزیت های زمینه تیتانیومی تقویت شده با ذرات سرمایی شامل روش های پرس ایزواستاتیک سرد، پرس ایزواستاتیک گرم، پرس گرم، پرس سرد، تف جوشی در خلا و تف جوشی پلاسمای جرقه ای می باشد [۱۴، ۱۵]. برای دستیابی به خواص فیزیکی و مکانیکی بهینه، از روش های جدید همچون تف جوشی پلاسمای جرقه ای استفاده می شود [۱۶، ۱۷، ۱۸]. با توجه به پژوهش های قبلی مشاهده می شود که بررسی تاثیر افزودن مقادیر مختلف تقویت کننده های سرمایی TiB₂ و TiC و B₄C بر خواص فیزیکی و مکانیکی، انتخاب ترکیب و مقدار بهینه ی ماده ی افزودنی، شناخت ویژگی محصولات فازی تشکیل شده نیازمند انجام مطالعات دقیق تری است [۱۹، ۲۰، ۲۱]. طبق پژوهش های پیشین و بررسی نمونه های آلیاژی Ti-Mo، مشاهده شد که حضور عنصر مولیبدن موجب کاهش دمای تحول Ti_α→Ti_β شده است [۲۲]. محقق بالاجی و همکارانش [۲۳] سه کسر وزنی مختلف از B₄C (۱/۲، ۲/۳ و ۳/۴ درصد وزنی)

برای بررسی تاثیر دمای تف جوشی بر تحولات ساختاری ذرات تقویت کننده‌ی برون جای کاربرد بور و تبدیل آن به تقویت کننده های درجا، ۰/۵ درصدوزنی پودر B₄C به مخلوط پودری "تیتانیوم - ۱۰ درصد وزنی مولیبدن" اضافه شد. برای دستیابی به مخلوط پودری هموژن، تمامی پودرهای اولیه با نسبت وزنی ذکر شده در داخل ظرف پلاستیکی ریخته شده و به مدت ۵ ساعت بدون گاز محافظ با سرعت چرخش ۶۰ دور بر دقیقه توسط دستگاه Turbula mixer مخلوط شدند. در ادامه نمونه-های آزمایشی (نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۵۰ میلی‌متر و ضخامت ۷ میلی‌متر) با دستگاه (EF-SPS-20T-10) به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای در قالب گرافیتی، ساخته شدند. برای ساخت نمونه، ابتدا مخلوط پودری آماده شده قبل از افزایش دما، تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال در محفظه دستگاه فشرده شد. سپس دمای دستگاه با نرخ گرمایش ۵۰ سانتی گراد بر دقیقه تا دمای تف جوشی ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه ی سانتی گراد افزایش یافت و پس از رسیدن به دمای تف جوشی به مدت ۵ دقیقه در همان دما قرار گرفت. همچنین به منظور جلوگیری از چسبیدن نمونه ها به سطح داخلی قالب گرافیتی، دیواره ی محفظه ی قالب توسط پودر نیتريد بور پوشش داده شد و سپس یک فویل گرافیتی به ضخامت ۰/۵ میلی‌متر، درون محفظه قالب قرار داده شد. لازم به اشاره است که در حین تف جوشی، نمونه ها تحت فشار میانی ۲۰ مگاپاسکال بوده اند و نهایتاً بعد از رسیدن به دماهای مشخص تحت فشار نهایی ۵۰ مگاپاسکال قرار گرفته اند. برای رسیدن به دماهای تف جوشی موردنظر، در طی فرایند گرمایش ولتاژهای ۱۱ الی ۵ ولت و جریان های ۰ الی ۵۰۰۰ آمپر توسط دستگاه SPS اعمال شد. دمای محفظه داخل تا قبل از ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد توسط ترموکوپل و بعد از ۷۰۰ درجه سانتی گراد توسط پیرومتر اندازه گیری شده است. بعد از اتمام تف جوشی جریان سیستم قطع شد و فشار از روی نمونه برداشته شد و دمای نمونه‌ها شروع به کاهش کرد. بدین ترتیب سه دسته نمونه دیسکی شکل اولیه ساخته شد که بر مبنای مقدار تقویت کننده، دما و زمان تف جوشی نام گذاری و در جدول ۲ آورده شده است.

$$\text{چگالی آب} \times \frac{\text{وزن خشک}}{\text{وزن غوطه وری} - \text{وزن تر}} = \text{چگالی تف جوشی} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$\frac{1}{\rho_t} = \sum_{i=1}^N \frac{\%wt_i}{\rho_i} \quad (\text{رابطه ۲})$$

ρ_i چگالی هریک از پودرها، %wt_i درصد وزنی هریک از پودرها و ρ_t چگالی تنوری می‌باشد.

$$\text{چگالی تنوری} \times 100 = \frac{\text{چگالی تف جوشی}}{\text{چگالی تنوری}} \% \text{ چگالی نسبی} \quad (\text{رابطه ۳})$$

نتایج و بحث

ریخت شناسی پودرهای اولیه

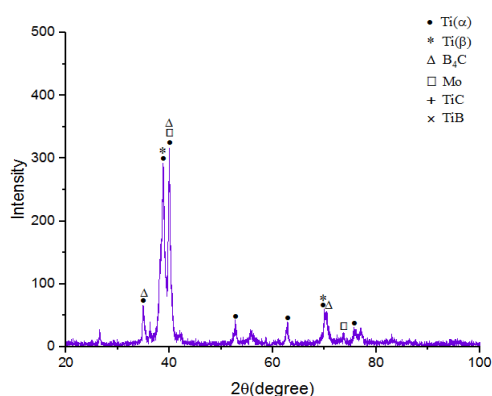
ریخت شناسی پودرهای اولیه شامل تیتانیوم، مولیبدن و کاربرد بور توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شده و در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می شود که ذرات پودر تیتانیوم به شکل نامنظم بوده و دارای گوشه های تیز می باشند. ذرات پودر مولیبدن دارای ریخت دوگانه می باشد، بطوریکه بخشی از ذرات آن به شکل کروی و بخشی دیگر کرمی شکل می باشند.

جدول ۲- نام گذاری نمونه های Ti-10Mo-0.5B₄C که در سه دمای تف جوشی مختلف ساخته شده اند

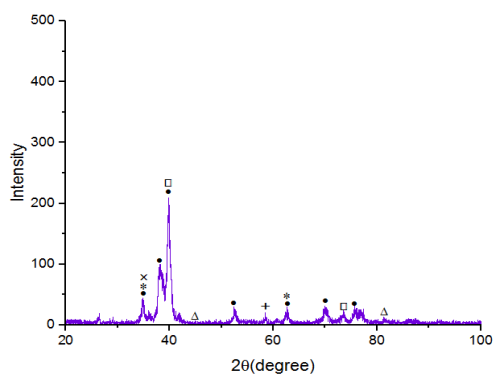
کد نمونه	دمای تف جوشی (°C)
C ₁ : 0.5B1150T5t	۱۱۵۰
C ₂ : 0.5B1300T5t	۱۳۰۰
C ₃ : 0.5B1450T5t	۱۴۵۰

نمونه ی آزمایش تعیین استحکام پارگی عرضی و ۲ نمونه ی استحکام کششی بترتیب با ابعاد مندرج در استانداردهای ASTM-B528 و

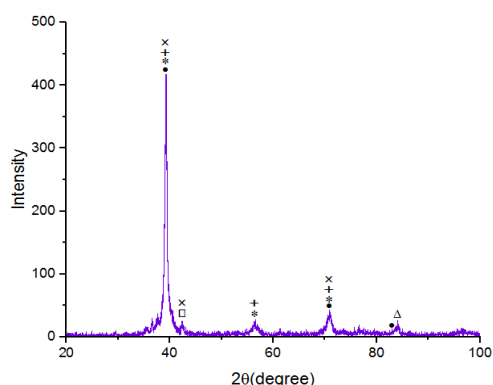
پیک های مولیبدن و کاربید بور کاهش یافته تا حدی که در دماهای بالا کاربید بور در زمینه وجود ندارد، که نشان دهنده ی واکنش کامل بین تیتانیوم و کاربید بور است، در این حالت می توان گفت که پیک های TiC و TiB که در دماهای بالا دیده می شود، نتیجه واکنش نسبتاً کامل دی بوراید تیتانیوم (تقویت کننده برون جای) با زمینه و تشکیل تقویت کننده های درجای ذکر شده است. همچنین با افزایش دما، شدت همه پیک های فاز آلفا-تیتانیوم کاهش می یابد.



C₁: 0.5B1150T5t

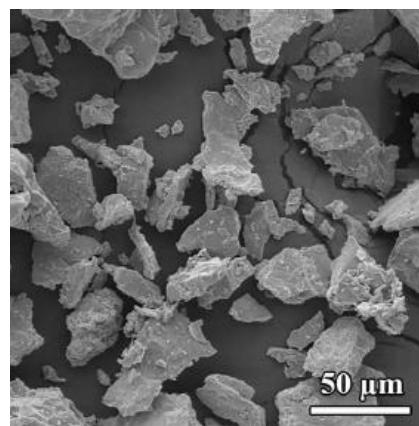


C₂: 0.5B1300T5t

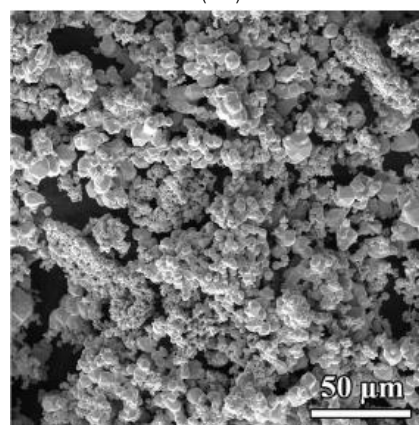


C₃: 0.5B1450T5t

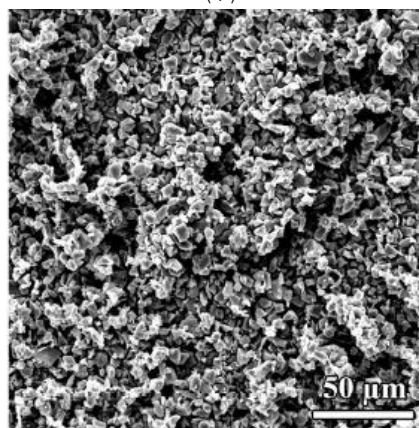
شکل ۲- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه های $Ti-10Mo-0.5B_4C$ که در دماهای 1150° و 1300° و 1450° درجه سانتی گراد تف جوشی شده اند



(الف)



(ب)



(ج)

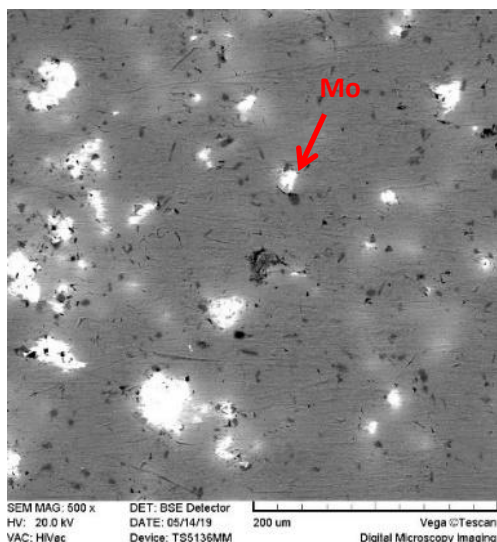
شکل ۱- ریخت شناسی تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای اولیه؛ (الف) تیتانیوم، (ب) مولیبدن و (ج) کاربید بور

آنالیز فازی

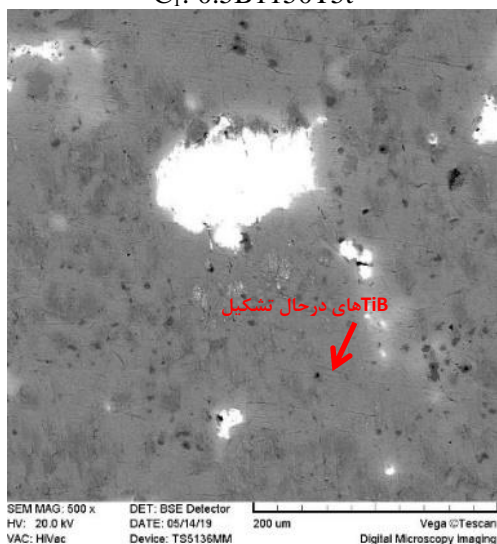
شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه های تف جوشی شده در دماهای متفاوت را نشان می دهد. با افزایش دما، شدت پیک های فاز بتا افزایش یافته ولی از تعداد پیک های مولیبدن کاسته شده است که نشان دهنده ی افزایش ایجاد فاز بتا و کاهش مقدار مولیبدن باقی مانده در زمینه است. در حالت کلی می توان گفت که با افزایش دما تعداد

چگالی و ریز ساختار

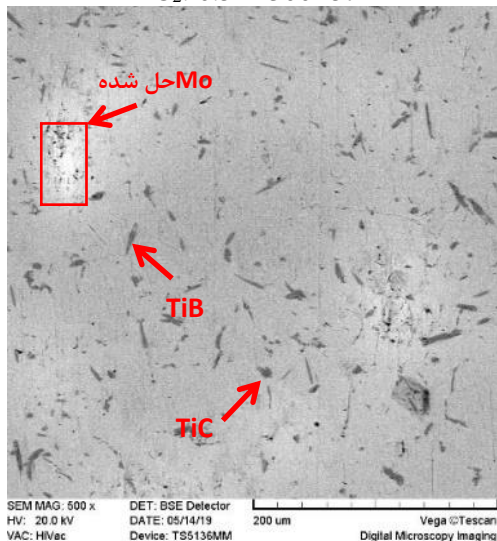
بر اساس مقادیر اندازه گیری شده ی چگالی به روش ارشمیدس می توان مشاهده کرد که با افزایش دمای تف جوشی از ۱۱۵۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد، چگالی از ۴/۱۴ به ۴/۵۳ گرم بر سانتی متر مکعب افزایش یافته است که نمودار تغییرات آن در شکل ۳ رسم شده است. هم چنین با در نظر گرفتن مقدار چگالی تئوری برابر با ۴/۷۳ گرم بر سانتی متر مکعب که با استفاده از (رابطه ۲) محاسبه شده است، مقادیر چگالی نسبی نمونه های تف جوشی شده در ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰°C مطابق (رابطه ۳) نیز بترتیب برابر با ۸۷/۴۵، ۹۱/۴۶ و ۹۵/۶۹ درصد بدست آمده است. مشاهده می شود که نمونه ی 0.5B1150T5t دارای کمترین چگالی در مقایسه با سایر نمونه ها می باشد که ناشی از وجود تخلخل های متعدد در زمینه و هم چنین در اطراف مولیبدن باقی مانده در زمینه می باشد. با افزایش دمای تف جوشی، تخلخل ها حذف شده و نفوذ بیشتر مولیبدن در تیتانیوم اتفاق افتاده است و در نتیجه موجب افزایش چگالی شده است. ریزساختار نمونه ها نیز در شکل ۴ و ۵ آورده شده است. در این تصاویر جستجوی ذرات مولیبدن اولیه و چگونگی پیشرفت نفوذ آن با افزایش دما، ذرات تقویت کننده برون جای B_4C ، ذرات تقویت کننده درجا نظیر TiB_w و TiC تشکیل شده می تواند در تشخیص اتفاقاتی از قبیل میزان تبدیل فاز برون جا به درون جا و میزان ترغیب نفوذ مولیبدن در اثر دمای تف جوشی و افزایش دمای ناشی از انجام واکنش گرمای تقویت کننده با زمینه می تواند موثر باشد. در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد، ذرات مولیبدن در زمینه تیتانیوم به صورت پراکنده مشاهده می شوند. با افزایش دما به ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، بنظر می رسد ذرات TiC شروع به جوانه زدن کرده است و هم چنین ذرات TiB شبیه ویسکرز نیز در زمینه مشاهده می شود که پیدایش هر دو را می توان مربوط به ایجاد تقویت کننده های درجا دانست. در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد به مقدار TiB و TiC های تشکیل شده افزوده شده بطوریکه TiB ها بمقدار نسبتاً فراوان و بسادگی در ریزساختار قابل رویت است. از طرفی با توجه به واکنش گرمایی که این TiB های اشاره شده در نتیجه انجام آن ظاهر شده اند در کنار افزایش دمای تف جوشی به انحلال مولیبدن در زمینه تیتانیوم کمک می نماید.



C1: 0.5B1150T5t

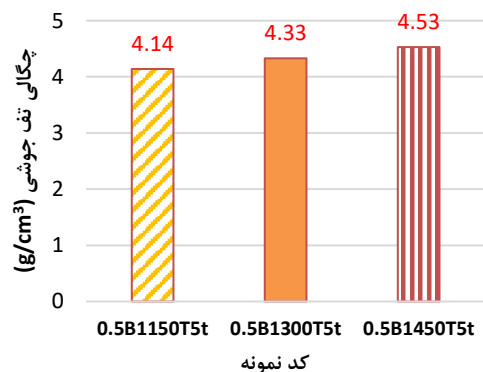


C2: 0.5B1300T5t



C3: 0.5B1450T5t

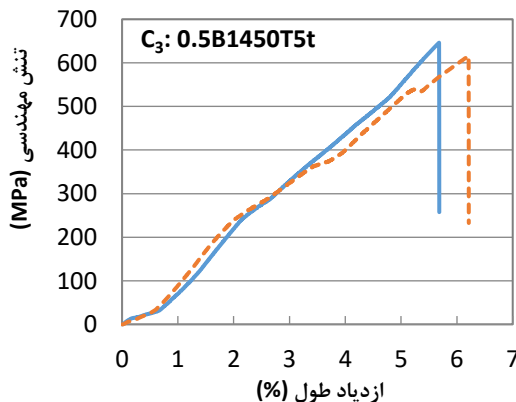
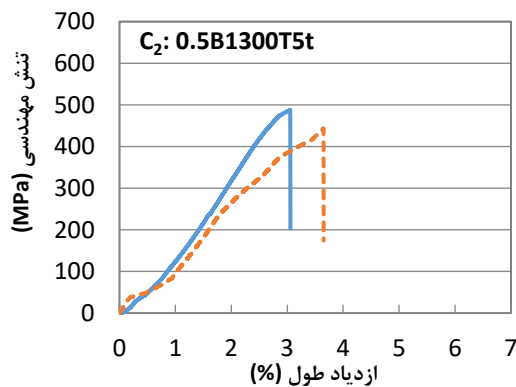
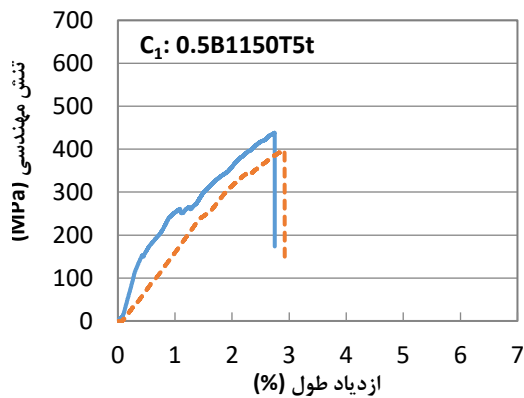
شکل ۴- ریزساختار نمونه های

Ti-10Mo-0.5B₄C در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰°C

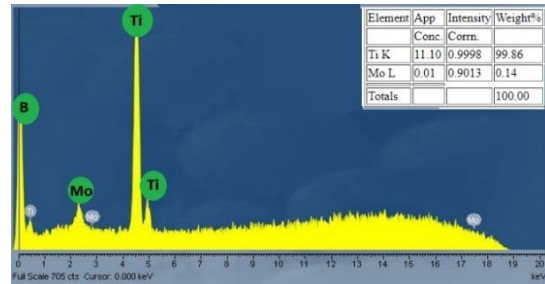
شکل ۳- نمودار چگالی تف جوشی نمونه های سری

Ti-10Mo-0.5B₄C در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰°C

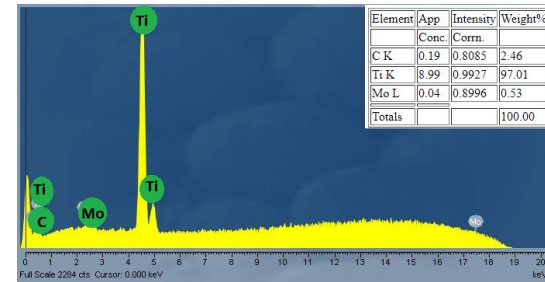
نمونه های تف جوشی شده در دمای $1150^\circ C$ درجه سانتی گراد دارای پایین ترین استحکام کششی هستند. استحکام کششی و ازدیاد طول با افزایش دما، بهبود می یابد. بطوریکه با تف جوشی در دمای $1150^\circ C$ استحکام کششی و ازدیاد طول بترتیب برابر با $418 MPa$ و $2/83\%$ بدست آمده و با بالا رفتن دما به $1300^\circ C$ این ویژگی ها زیاد شده و در $1450^\circ C$ بترتیب به $631 MPa$ و $5/94\%$ رسیده است.



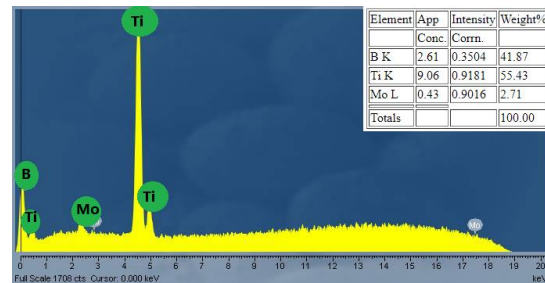
شکل ۶- نمودار تنش - کرنش مهندسی نمونه های $Ti-10Mo-0.5B_4C$ در دماهای $1150^\circ C$ و $1300^\circ C$ و $1450^\circ C$



الف



ب



ج

شکل ۵- آنالیز EDS نمونه های الف) $0.5B1150T5t$ (ب) $0.5B1300T5t$ و ج) $0.5B1450T5t$ در دماهای $1150^\circ C$ ، $1300^\circ C$ ، $1450^\circ C$ سانتی گراد

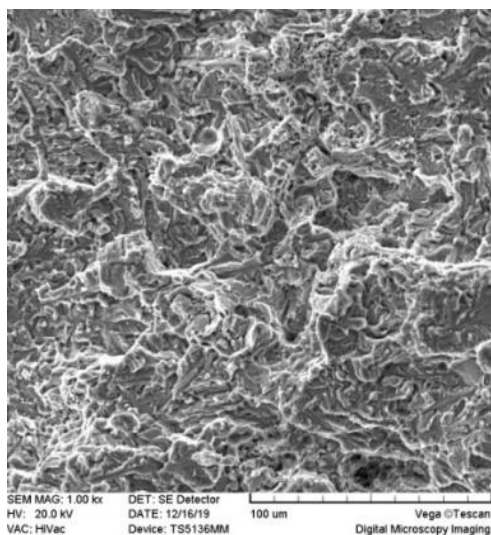
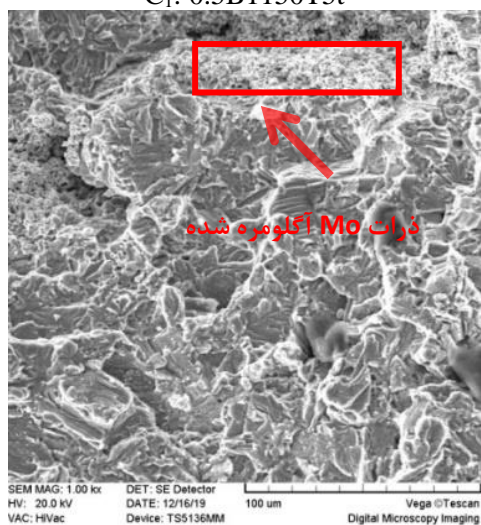
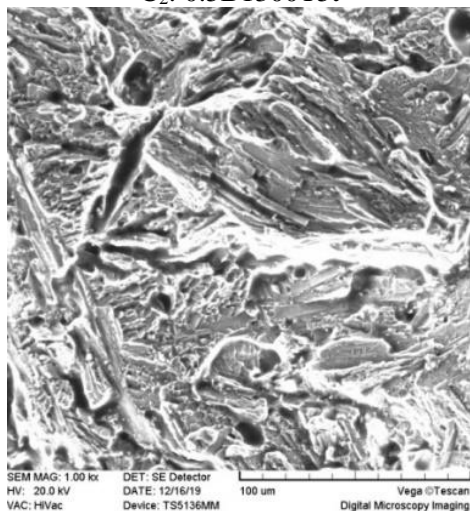
خواص مکانیکی

نتایج استحکام کششی / ازدیاد طول، استحکام پارگی عرضی و سختی برای نمونه های $Ti-10Mo-0.5B_4C$ که در دماهای $1150^\circ C$ ، $1300^\circ C$ و $1450^\circ C$ درجه سانتی گراد تف جوشی قوس پلاسما شده اند، بطور آماری در جدول ۴ و بصورت گرافیکی بترتیب در شکل ۶ و شکل ۷ نشان داده شده است.

جدول ۴- نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه های کامپوزیتی تیتانیوم - مولیبدن تقویت شده با ذرات کاربید

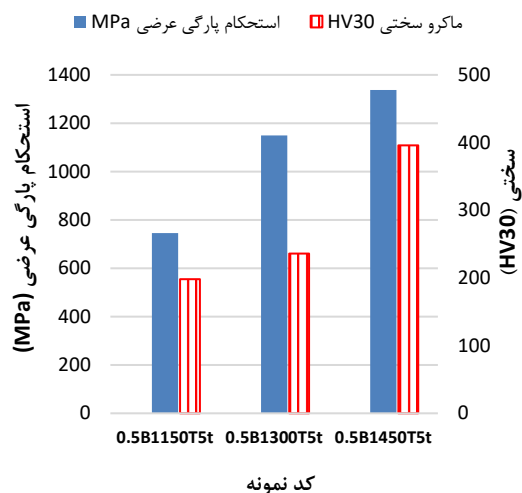
بور

کد نمونه	استحکام کششی (MPa)	افزایش طول (%)	استحکام پارگی عرضی (MPa)	ماکرو سختی ویکرز (HV30)
0.5B1150T5t	294 ± 418	$2/83 \pm 0/12$	27 ± 745	23 ± 198
0.5B1300T5t	314 ± 457	$3/34 \pm 0/41$	56 ± 1150	7 ± 236
0.5B1450T5t	22 ± 631	$5/94 \pm 0/36$	24 ± 1338	13 ± 396

C₁: 0.5B1150T5tC₂: 0.5B1300T5tC₃: 0.5B1450T5t

شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های Ti-10Mo-0.5B₄C که در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تف جوشی شده‌اند

بطور کلی می‌توان گفت که بالا رفتن دمای تف جوشی باعث افزایش چگالی و ترغیب تشکیل فازهای درجا شده (بطوریکه در تصاویر ریزساختار بوضوح قابل مشاهده است) که خود دلیلی برای بهبود استحکام کششی و سایر خواص مکانیکی می‌باشد. نتایج استحکام پارگی عرضی و سختی نیز مشابه استحکام کششی در تطابق خوبی با تغییرات چگالی و میزان فازهای درجا موجود در ریزساختار می‌باشد.



شکل ۷- استحکام پارگی عرضی و سختی نمونه‌های Ti-10Mo-0.5B₄C در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰°C

شکست نگاری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش در شکل ۸ نشان داده شده است. در نمونه‌های تف جوشی شده در دمای ۱۱۵۰°C مورفولوژی سطح مقطع از نوع شکست ترد است و با افزایش دما مثلاً به ۱۴۵۰°C شکست در اغلب مناطق بصورت ترد اتفاق افتاده است. می‌توان گفت در دمای ۱۳۰۰°C، ذرات کاربید بور وارد واکنش شده و در چند جا تعداد محدودی TiB₂ های شبیه ویسکروز در حال تشکیل می‌باشند. ضمناً ساختار لایه ای آلفا رشد یافته نیز قابل مشاهده است. همچنین در دمای ۱۴۵۰°C، TiB₂ های شبیه ویسکروز به تعداد قابل ملاحظه با اندازه درشت بصورت واضح تر قابل مشاهده است و بطور محدودی TiC های نسبتاً کروی ریز نیز دیده می‌شود. که حضور این دو دلیلی بر پیشرفت واکنش و تبدیل ذرات کاربید بور به فازهای TiB₂+TiC می‌باشد. پس می‌توان گفت که دمای تف جوشی یک عامل مهم و تاثیرگذار در پیشرفت واکنش تشکیل تقویت کننده های درجا می‌باشد.

نتیجه گیری

بر مبنای پژوهش انجام شده، نمونه های کامپوزیتی $Ti-10Mo$ حاوی مقادیر ۰/۵ درصد تقویت کننده ی کاربید بور در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه ی سانتی گراد در مدت زمان ۵ دقیقه با موفقیت به روش تف جوشی قوس پلاسما تهیه شدند.

در دمای $1150^{\circ}C$ تعداد قابل توجهی ذرات مولیبدن حل نشده مشاهده می شود و با افزایش دما انحلال مولیبدن در زمینه تیتانیومی نیز بیشتر اتفاق افتاده است. به موازات افزایش دما، انجام واکنش گرمای تشکیل TiC و TiB_w نیز انحلال مولیبدن را تشویق می نماید. بطوریکه در دمای $1450^{\circ}C$ مولیبدن به مقدار قابل توجهی در زمینه حل شده و در محل های استقرار قبلی آن حفره های کرکندال مشاهده می شود. در کنار آن در همان دما می توان به پیدایش تعداد زیاد TiB شبیه ویسکروز اشاره کرد که در واقع بدلیل افزایش دما و تکمیل واکنش B_4C با زمینه تیتانیومی می باشد.

با افزایش دمای تف جوشی از ۱۱۵۰ به ۱۳۰۰ و $1450^{\circ}C$ ، چگالی نمونه ها از ۴/۱۴ بترتیب به ۴/۳۳ و $4/53 \text{ g/cm}^3$ افزایش یافته است. به همین ترتیب خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، ازدیاد طول، استحکام پارگی عرضی و سختی نیز بهبود می یابد، بطوریکه بیشینه مقدار این خواص به ترتیب برابر 631 MPa ، $5/94$ ، 1338 MPa ، در دمای $1450^{\circ}C$ بدست می آید.

با توجه به روند افزایشی چگالی با دمای تف جوشی، چنین رفتاری در خواص مکانیکی نیز در ارتباط مناسبی با آن می باشد. البته دلیل دیگر افزایش خواص مکانیکی استحکام بخشی از طریق تشکیل تقویت کننده های در جای TiB و TiC است و هم چنین نقش یکنواخت شدن بیشتر ساختار در نتیجه انحلال مولیبدن را نیز نباید نادیده گرفت.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و دکتر عباس صباحی نمینی و نویسنده انجام شد.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی: مازیار آزادبه، عباس صباحی نمینی
انجام آزمایش ها: مرجان رنجبری
تحلیل داده ها و نتایج: مازیار آزادبه، مرجان رنجبری
نگارش نهایی: مرجان رنجبری، مازیار آزادبه

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

Reference

- [1] ع. ص. نمینی، بررسی تاثیر تقویت کننده های بورایدی و کاربیدی بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت های زمینه تولید شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای، رساله دکتری، تبریز: دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۹۶.
- [2] M. Donachie, Titanium a technical guide, ASM international, 2000.
- [3] Lütjering, G. and J. Williams, Titanium, Engineering Materials and Processes, Springer Berlin, 2007.
- [4] Leyens, C. and M. Peters, Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2003.
- [5] Lütjering, G.J.M.S. and E. A, "Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha+\beta$) titanium alloys," (1998).243(1-2), pp. 32-45.
- [6] S.A. Delbari, A. Sabahi Namini, M. Shahedi Asl, "Hybrid Ti matrix composites with TiB₂ and TiC compounds," Mat. Today.comm, 2019.
- [7] D. Hill, Microstructure and mechanical properties of titanium alloys reinforced with titanium boride, The Ohio State University, 2006.
- [8] Qian, M. and F.H. Froes, Titanium powder metallurgy, science, technology and applications, 2015.
- [9] A. Sabahi Namini, S.A.A. Dilawary, A. Motallebzadeh, M. Shahedi Asl, "Effect of TiB₂ addition on the elevated temperature tribological behavior of spark plasma sintered Ti matrix composite," Compos. Part B Eng (2019).172, p. 271–280.
- [10] M.D. Hayat, H. Singh, Z. He, P. Cao, "Titanium metal matrix composites:an overview," Compos. Part A Appl. Sci. Manuf (2019).121, p. 418–438.
- [11] E.L. Calvert, A.J. Knowles, J.J. Pope, D. Dye, M. Jackson, "Novel high strength titanium–titanium composites produced using field assisted sintering technology (FAST)," Scr. Mater. (2019).159, p. 51–57.
- [12] X. Wang, L. Wang, F. Yang, L. Luo, H. Yan, X. Liu, X. Li, R.Chen, Y. Su, J. Guo, H. Fu, "Hydrogen induced microstructure evolution of titanium matrix composites," Int. J. Hydrogen Energy.2018. 43, p. 9838–9847.
- [13] K. Shirvanimoghaddam, E. Ghasali, A. Pakseresht, S.M.R.Derakhshandeh, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh, M. Naebe, "Super hard carbon microtubes derived from natural cotton for development of high performance titanium composites," J. Alloys Compd. (2019).775 , p. 601–616.
- [14] T. Fujii, K. Tohgo, M. Iwao, Y. Shimamura, "Fabrication of alumina-titanium composites by spark plasma sintering and their mechanical properties," J. Alloys Compd 2018. 744, p. 759–768.
- [15] Z. Fang, Sintering of advanced materials, Elsevier, 2010.
- [16] Schumann, E.J, Advanced processes for titanium sintering, 2014.
- [17] Zhang, Z.-H., et al, "The sintering mechanism in spark plasma sintering–proof of the occurrence of spark discharge," (2014). 81, pp. 56-59.
- [18] A. Sabahi Namini ,M. Shahedi Asl, A. Delbari, "Influence of Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical," Metals and Materials International (2019).
- [19] Locci, A.M., et al, "Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC–TiB₂ composites," 2006. 434(1-2), pp. 23-29.



- [20] Suárez, M., et al., "Challenges and opportunities for spark plasma sintering," a key technology for a new generation of materials.(2013).13, pp. 319-342.
- [21] P. Mohan, D.K. Rajak, C.I. Pruncu, A. Behera, V. Amigó-Borrás, A.B. Elshalakany, "Influence of β -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys," *Micron*, 102992 (2021) , 142.
- [۲۲] ز.نقدی، م.آزادبه، م.راطمینان فر، ل.فتح بونس، "پوشش دهی الکتروشیمیایی کلسیم فسفات بر روی زیرلایه کامپوزیتی-Ti-10Mo-X(TiC & TiB_2) تهیه شده به روش تفجوشی قوس پلاسما،" فصل نامه ی علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۱۳ . شماره ۴۸، تابستان ۱۴۰۱، صفحه ۳۳-۵۲ .
- [23] V.S. Balaji, S. Kumaran, "Densification and microstructural studies of titanium-boron carbide powder mixture during sparkplasma sintering," *Powder Technol.* (2014).264 , p. 536-540.
- [24] L. Jia, S. Li, H. Imai, B. Chen, K. Kondoh, "Size effect of B_4C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti- B_4C system under a relatively low temperature," *Mater. Sci. Eng.* (2014) A. 614, pp. 129-135.
- [25] L. Jia, X. Wang, B. Chen, H. Imai, S. Li, Z. Lu, K. Kondoh, "Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti- B_4C system under solid-state sintering," *J. Alloys Compd.*2016, 687, p. 1004-1011.
- [26] S. Xu, C. Zhou, Y. Liu, B. Liu, K. Li, " Microstructure and mechanical properties of Ti-15Mo-xTiC composites fabricated by in-situ reactive sintering and hot swaging," *J. Alloys Compd.*2018 ,738, p. 188-196.
- [27] M. Shahedi Asl, A. Sabahi Namini, A. Motallebzadeh, M. Azadbeh, "Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered titanium," *Mater.Chem. Phys.* (2018).203, p. 266-273.
- [28] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda, "Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB," *Mater.Sci. Eng.* (2015).A. 628, p. 75-83.
- [29] D. Annur, I. Kartika, S. Supriadi, B. Suharno, "Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant applications," *Mater. Res. Express* 8, 012001 (2021).
- [30] German, R. M., *Powder metallurgy science*, Metal Powder Industries Federation, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A, 1984. 279.