

## Research Paper

# Mo diffusion and In-situ formation of reinforcement in spark plasma sintering of powder mixed Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C composite at different temperatures and holding time

Marjan Ranjbari<sup>1</sup>, Mazyar Azadbeh<sup>1\*</sup>, Abbas Sabahi Namini<sup>2</sup>

1. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2. Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

Received: 2023/10/14

Revised: 2023/11/24

Accepted: 2023/11/27

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.32589.2014](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32589.2014)

### Keywords:

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

### Abstract

**Introduction:** Titanium boride and titanium carbide are the most important ceramic particles to reinforce titanium-molybdenum alloys. If an external reinforcement with an exothermic reaction causes the production of those reinforcements, the heat of reaction can promote the diffusion of molybdenum in the Matrix.

**Methods:** In this research, Ti-10 wt.% Mo-1.5 wt.% B<sub>4</sub>C composite samples was consolidated in a SPS machine following cold uniaxial precompaction by applying maximum 10 MPa and then SPSed 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 process continued for 5 and 10 min. Microstructural changes, physical and mechanical properties as well as phase analysis of produced composites were evaluated.

**Findings:** Totally, with rising sintering temperature and time, the density increases. Only at 1450°C for 10 min, a slight decrease in density was observed. Similarly, the mechanical properties improved. Actually, increasing sintering temperature influences the progress of the titanium-boron carbide reaction and the decreasing porosity greater than time. Here, not only increasing sintering temperature and time but also the heat of exothermic reaction encourages the diffusion of molybdenum to matrix and lead to better homogenization, consequently. Under similar elaborated arrangement, also achieving improved mechanical properties is more accessible.

**Citation:** Marjan Ranjbari, Mazyar Azadbeh, Abbas Sabahi Namini, Mo diffusion and In-situ formation of reinforcement in spark plasma sintering of powder mixed Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C composite at different temperatures and holding time. Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (52): 1-18.

**\*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

In recent years, design and producing new advanced materials have been substantial for many industries [1]. Metal-based composites are among the new composites which properties have been improved day by day and their awareness has popularized the use of these materials [2, 3]. Various alloys and metals such as Cu, Al, Zn, and Ti alloys are used in making these composites [4]. Titanium and its alloys are used in various industries, but today, due to improve their physical and mechanical properties, such as density and strength, titanium-based composites reinforced by ceramic particles or whiskers have received attention [5, 6, 7]. 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 [8, 9]. Choosing the type of reinforcement has a great impact on the properties of composites [10, 11]. Among the most used reinforcements for titanium-matrix composites, e. g. TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC, B<sub>4</sub>C, 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 [12, 13].

In order to make titanium composites reinforced with ceramic particles, the manufacturing technique has been developed by in-situ and ex-situ methods. 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 [14, 15, 16]. According to the previous researches on Ti-Mo alloys, the microstructures and properties of a series of binary Ti-Mo alloys with molybdenum contents ranging from 5% to 20% (mass fraction) were investigated by Chen Yu-yong et al [17]. When the Mo content is 5%, the equiaxed  $\alpha$  crystal grain is observed. When the Mo content is 10%, the equiaxed  $\alpha$  crystal grain and fine needles  $\beta$  phase are observed. When the Mo contents are 15% and 20%, only the equiaxed  $\beta$  crystal grain is

observed. It was observed that the presence of molybdenum element decreased the temperature of Ti $_{\alpha}$ →Ti $_{\beta}$ . When the Mo content is 10%, the synthetic properties are the best. The hardness is 451HV, the compression strength is 1636 MPa, and elastic modulus is 29.8 GPa [18].

The effects of the addition of Mo on the densification mechanism, microstructure evolution and mechanical strength of blended elemental powder metallurgy Ti-Mo alloy were investigated in this work by Liu young et al [19]. The results show that the addition of Mo can refine the microstructure of Ti-Mo alloy greatly, and raising sintering temperature can effectively increase the alloy density without grain coarsening. When neglecting the relative density factor, the addition of Mo refines the microstructure, and improves the mechanical strength by Hall-Petch relationship. Also, considering the previous researches, it can be seen that investigating the effect of adding different amounts of TiB<sub>2</sub>, TiC, and B<sub>4</sub>C ceramic reinforcements on physical and mechanical properties, choosing the optimal composition and amount of additive, optimal sintering temperature, knowing The characteristics of the formed phase products require more studies [20, 21].

Balaji et al [22]. added three different weight fractions of B<sub>4</sub>C (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 [23, 24]. have implemented research project to investigate on size effect of B<sub>4</sub>C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti-B<sub>4</sub>C system under a relatively low temperature. TiC<sub>p</sub> and TiB<sub>w</sub> can be formed successfully by in-situ reaction from Ti-B<sub>4</sub>C powder system. As the size of B<sub>4</sub>C increases, the reaction degree decreases, a good combination of Strength (1118MPa) and elongation (6.9%) can be obtained when the B<sub>4</sub>C size is 0.5  $\mu$ m. On the other hand, the effects of adding Mo to TMCs have studied by Xu et al [25].

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. Monolithic titanium, Ti-1 wt% B<sub>4</sub>C, and Ti-2.5 wt% TiB<sub>2</sub> were spark plasma sintered at 1050°C for 5 min under 50 MPa. The effects of B<sub>4</sub>C and TiB<sub>2</sub> additions on densification process, microstructural development, and mechanical properties of titanium were investigated by sabahi et al [26]. The sintered composites contain the in-situ formed phases (TiB<sub>w</sub> in Ti-TiB<sub>2</sub>, TiB<sub>w</sub> + TiC in Ti-B<sub>4</sub>C) in titanium matrix. The purpose of this research is to investigate the effect of sintering temperature and time in progressing of exothermic reaction between added boron carbide as reinforcement with Ti-10Mo matrix alloy and enhanced Mo diffusion in spark plasma sintering of powder mixed Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C composite.

### Materials and Methods

Commercially available Ti (particle size < 60 μm; purity > 98%; Sigmaaldrich Co.), B<sub>4</sub>C (particle size < 10 μm; purity > 97%; Sigmaaldrich Co.) and Mo (particle size < 20 μm; purity > 99%; Sigmaaldrich Co.) powders were used as raw materials.

1.5 wt.% B<sub>4</sub>C 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-1.5wt.%B<sub>4</sub>C 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. The disk-shaped samples, with diameter of 50 mm and thickness of 7 mm, were produced under each selected sintering temperatures.

6 samples were extracted by the wire-cut 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 the sintered density was measured by Archimedes principle. Krolls reagent as an etchant were implemented (its composition was distilled H<sub>2</sub>O: 85 ml, HNO<sub>3</sub>: 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 be as an evidence of the formation of the in situ formed new phases under the selected manufacturing parameters. The peaks related to Ti (α), Ti (β) and Mo are clearly visible in all samples., As it is clear, with rising sintering temperature and time, the intensity of Mo and Ti (α) decreases, while the intensity of Ti (β) increases. In the samples sintered at temperatures of 1150 and 1300 (for 5 and 10 minutes), peaks related to the B<sub>4</sub>C phase can also be seen in the patterns. While, by increasing the sintering temperature to 1450°C, B<sub>4</sub>C peaks disappeared and the peaks intensity of titanium boride and titanium carbide phases increased.

Actually, at a temperature of 1450 the reaction between titanium and boron carbide seems to be completed. However, in all samples. Gibbs free energy, extracted from the HSC software, are negative over all experienced temperatures during SPS process working. According to XRD pattern lower temperature (i.e. 1150 °C) even for 10 minutes would not be sufficient for completing the reaction of Reinforcement with matrix. So that, a little of B<sub>4</sub>C particles would remain in the matrix. It should take into account that exothermic reaction between reinforcement and matrix can encourage the diffusion of Mo in Ti matrix and leads to the development of the beta phase.

The heat, enthalpy change value, of the mentioned exothermic reaction also can be obtained by the HSC software. The sintered

density of 4.48 g/cm<sup>3</sup> which obtained at 1150°C increased to 4.69 g/cm<sup>3</sup> by sintering at 1450°C and for 5 min. the density of the sintered samples at 1150, 1300 and 1450 °C for 10 min, are changed from 4.56 to 4.70 and 4.68 g/cm<sup>3</sup> respectively. Unpredictable, in the later condition, a slight decrease in density was observed.

According to the microstructure, at a temperature of 1150°C and for 5 and 10 min, Mo particles are relatively intact in the titanium matrix so that its diffusion in its around is less visible. Also, uniformly distributed unreacted B<sub>4</sub>C as relatively dark spots are seen.

By increasing the temperature to 1300°C for 5 and 10 min, the diffusion opportunity of Mo particles to the matrix increases. 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. At the temperature of 1450°C, the Mo diffusion in the Ti matrix has increased in comparison to the previous two temperatures, so that enhanced dissolution of Mo has been created. Also, at this temperature considerably produced TiC and TiB particles are seen. On the other hands, at 1450°C for 10 minutes, more in situ formed reinforcements can be seen. The ultimate tensile strength (UTS) and elongation of composite samples improved by rising sintering temperature and time. The highest obtained values, namely UTS of 936 MPa at 1450°C for 5 min and elongation of 9.38 at 1450°C for 10 min achieved. The samples sintered at 1150°C for 5 min have the lowest tensile strength (649 MPa). For improving the properties, the effect of time was less than sintering temperature. In fact, at high temperature, in-situ phases are almost completely formed even in short time as well as prolonged time in such conditions has led to the formation of Kirkendall porosity inside the in-situ phases. The transverse rupture strength of the samples has increased from 1033 MPa (at 1150 °C for 5min) to 1665 MPa (at 1450°C for 10 min). Similarly, the macro hardness of Ti-Mo-1.5B<sub>4</sub>C samples increased from 383 at 1150°C to 466 at 1450°C. In all the sintered samples, the fracture morphology is mostly brittle, and cleavage areas are more evident at higher temperatures and prolonged times.

In fact, more in-situ formed phases in such conditions, are responsible for such an event.

### Conclusion

Based on the research, Ti-10Mo composite samples containing 1.5% boron carbide reinforcement were successfully sintered by spark plasma method at temperatures of 1150, 1300 and 1450°C for 5 and 10 minutes under the external pressure of 50 MPa.

By increasing the sintering temperature from 1150 to 1300 and 1450°C for 5 min, the density of the samples increased from 4.48 to 4.66 and 4.69 g/cm<sup>3</sup>, respectively. The density of samples sintered at the same temperatures, for 10 min, were 4.56, 4.70 and 4.68 g/cm<sup>3</sup>, respectively. But at the temperature of 1450°C for 10 min, a slight decrease in density is noticeable. In the same way, mechanical properties such as tensile strength, elongation, transverse rupture strength, hardness are also changed almost according to the same trend of density changes.

Increasing sintering temperature and time led to more creation of in situ phases, which bonded strongly with Ti. Apparently, the formation of more amounts of TiB+TiC reinforcements is important in improving mechanical properties. Besides, exothermic reaction of ex-situ reinforcement and matrix enhances more diffusion of molybdenum to the titanium matrix. For example, considering thermodynamic equilibrium and adiabatic conditions, it can be predicted that the samples sintered at 1450°C might have experienced a temperature of 814°C higher than the set sintering temperature which in turn affects the diffusion of molybdenum in some degree.

### 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: Mazyar Azadbeh, Abbas Sabahi Namini.

Perform tests: Marjan Ranjbari.

Methodology and data analysis: Marjan Ranjbari, Mazyar Azadbeh.

Supervision and final writing: Marjan Ranjbari, Mazyar Azadbeh.

### **Conflicts of interest**

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی نفوذ مولیبدن و تشکیل تقویت کننده‌های درجا در کامپوزیت مخلوط پودری Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C تفجوشی شده‌ی قوس پلاسمای جرقه‌ای در دما و زمان‌های مختلف

مرجان رنجبری اصل<sup>۱</sup>، مازیار آزادبه<sup>۲\*</sup>، عباس صباحی نمینی<sup>۳</sup>

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:** بوراید تیتانیوم و کاربید تیتانیوم می‌تواند موجب تقویت آلیاژهای زمینه تیتانیوم - مولیبدن، باشد. اگر این تقویت کننده‌ها بصورت درجا و آن هم با یک واکنش گرمازا (بین زمینه و تقویت کننده‌ی برون‌جا) ایجاد شوند، گرمای آن واکنش نیز به نفوذ بیشتر مولیبدن در زمینه و در نتیجه تقویت فاز بتا منجر خواهد شد. هدف اصلی از انجام این پژوهش، بررسی تاثیر افزودن ۱/۵ درصد وزنی تقویت کننده برون‌جای کاربید بور به آلیاژ تیتانیوم - مولیبدن در دما و زمان‌های مختلف می‌باشد. بدین ترتیب تاثیر افزایش دما، زمان تفجوشی و گرمای واکنش گرمازا بر میزان چگالش، بهبود حلالیت مولیبدن در تیتانیوم، تشکیل محصولات فازی هیبریدی (تقویت کننده‌های درجا) و در پایان خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، استحکام پارگی عرضی و سختی بررسی می‌شود.

**روش:** مخلوط پودری Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C، ابتدا تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال و همزمان با افزایش تحت فشار میانی ۲۰ مگاپاسکال و نهایتاً بعد از رسیدن به دماهای تفجوشی (دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C) تحت فشار نهایی ۵۰ مگاپاسکال به مدت زمان ۵ و ۱۰ دقیقه قرار گرفتند و بدین ترتیب شش نمونه به روش تفجوشی قوس پلاسمای ساخته شد. تحولات ریزساختاری، خواص فیزیکی و مکانیکی و آنالیز فازی نمونه‌های تفجوشی شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** به طور کلی با ازدیاد دما و زمان تفجوشی، چگالی افزایش یافت فقط در دمای ۱۴۵۰ °C بمدت ۱۰ دقیقه کاهش جزئی مشاهده شد به همین ترتیب خواص مکانیکی نیز تقریباً روند مشابهی نشان داد. در واقع تاثیر افزایش دما بر پیشرفت واکنش تیتانیوم - کاربید بور بیشتر از افزایش زمان تفجوشی بوده است. ضمناً لازم به ذکر است که افزایش دما و زمان تفجوشی منجر به انحلال بیشتر مولیبدن در زمینه تیتانیوم شده است، ولی در اینجا نقش واکنش گرمازای تقویت کننده برون‌جا با زمینه را نیز نباید نادیده گرفت.

**نتیجه‌گیری:** افزایش دما و زمان تفجوشی منجر به تولید فازهای درجای بیشتر می‌شود که پیوند قوی با زمینه Ti دارند. در ضمن استفاده از تقویت کننده درجایی که با زمینه واکنش گرمازا دهد و تقویت کننده درجای مورد نیاز را فراهم نماید به نوبه‌ی خود از اهمیت ویژه‌ای در همگن سازی (در اینجا مولیبدن) آلیاژ خواهد داشت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۹/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۰۶

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



DOI:

[10.30495/jnm.2023.32589.2014](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32589.2014)

## واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت تیتانیوم-مولیبدن، کاربید بور، بوراید تیتانیوم و کاربید تیتانیوم، تفجوشی قوس پلاسمای، تقویت کننده‌های درجا و برون‌جا.

\* نویسنده مسئول: مازیار آزادبه

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

تلفن: ۰۴۱-۳۴۵۹۴۵۲

پست الکترونیکی: azadbeh@sut.ac.ir

## مقدمه

بدتر شدن قابلیت تفجوشی آلیاژ  $Ti-Mo$  می‌شود. با این حال، اضافه کردن  $Mo$  می‌تواند ریزساختار آلیاژ  $Ti-Mo$  را تا حد زیادی اصلاح کند و استحکام مکانیکی را با رابطه هال-پچ بهبود بخشد و افزایش دمای تفجوشی می‌تواند به طور موثر چگالی آلیاژ را بدون درشت شدن دانه هنگام نادیده گرفتن ضریب چگالی نسبی، افزایش دهد. همچنین با در نظر گرفتن دیگر پژوهش‌های انجام گرفته، مشاهده می‌شود که بررسی تاثیر افزودن مقادیر مختلف تقویت کننده‌های سرامیکی مثل  $TiB_2$  و  $TiC$  و  $B_4C$  بر خواص فیزیکی و مکانیکی، انتخاب ترکیب و مقدار بهینه ی ماده‌ی افزودنی، دمای بهینه‌ی تفجوشی، شناخت ویژگی‌های محصولات فازی تشکیل شده نیازمند انجام مطالعات دقیق‌تری است [۲۰، ۲۱]. تاثیر برخی از محققان مورد بررسی قرار گرفته است. محقق بالاجی و همکارانش [۲۲] سه کسر وزنی مختلف از  $B_4C$  ( $1/2$ ،  $2/3$  و  $3/4$  درصد وزنی) را به تیتانیوم زمینه اضافه کردند و چگالی و ریزساختار نمونه‌های تفجوشی 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 درصد برای نمونه‌ها با  $1/2$  درصد وزنی  $B_4C$  که در دمای  $1400$  درجه سانتیگراد به مدت  $30$  دقیقه تحت فشار خارجی  $40$  مگاپاسکال تفجوشی شده بودند، به دست آمد. تاثیر اندازه‌ی پودرهای  $B_4C$  بر واکنش متالورژیکی و نتیجه خواص کششی کامپوزیت‌های دارای زمینه‌ی تیتانیوم توسط واکنش درجا از کامپوزیت پودری  $Ti-B_4C$  دمای نسبتاً پایین توسط جیا و همکارانش [۲۳] مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها با استفاده از این تحقیق به این نتیجه رسیدند که  $TiC_p$  و  $TiB_w$  را می‌توان با موفقیت توسط واکنش درجا از کامپوزیت پودری  $Ti-B_4C$  تحت یک دمای تفجوشی نسبتاً کم مثل  $1000$  درجه سانتی گراد، به وجود آورد. در نتیجه‌ی کاهش مقدار  $TiC_p$  و  $TiB_w$  و همچنین تشکیل لایه  $TiB_2$  اطراف ذره واکنش نداده  $B_4C$ ، با افزایش اندازه  $B_4C$ ، درجه واکنش کاهش می‌یابد. هنگامی که اندازه  $B_4C$ ،  $0.5$  میکرومتر باشد، ترکیب خوبی از استحکام ( $1118$  مگاپاسکال) و ازدیاد طول ( $6/9$  درصد) می‌توان به دست آورد. با افزایش اندازه  $B_4C$ ، استحکام به طور چشمگیری کاهش می‌یابد در حالی که ازدیاد طول به طور غیرمنتظره افزایش می‌یابد. جیا و همکارانش [۲۴] پروژه تحقیقاتی برای بررسی واکنش‌های درجا بین تیتانیوم و تقویت کننده کاربرد بور تحت حالت جامد را بررسی کردند. این کار توضیح کاملی از تجزیه ذرات  $B_4C$  و نفوذ متقابل تیتانیوم و اتم‌های  $B$  و  $C$  به کاربرد بور و تیتانیوم زمینه، منجر به تشکیل فازهای درجا می‌گردد. از طرفی چو و همکارانش [۲۵] نشان دادند که اضافه کردن  $Mo$  به تیتانیوم زمینه، می‌تواند به پالایش دانه‌ی زمینه از طریق حل شدن این عنصر در تیتانیوم، و دستیابی به بالاترین مقادیر استحکام در نمونه‌های کامپوزیتی، منجر شود.  $Ti$  خالص،  $Ti-1\%B_4C$  و  $Ti-2.5\%TiB_2$  در دمای  $1050$  درجه سانتیگراد به مدت  $5$  دقیقه زیر  $50$  مگاپاسکال تفجوشی شدند. تاثیر  $B_4C$  و  $TiB_2$  اضافه شده، در فرآیند چگالش، توسعه ریزساختاری، و خواص مکانیکی تیتانیوم توسط تیم دکتر صباحی و همکارانش [۲۶] مورد بررسی قرار گرفتند. کامپوزیت های تفجوشی شده حاوی فازهای تشکیل شده درجا ( $TiB_w$ ) در کامپوزیت  $Ti-TiB_2$  و  $TiC + TiB_w$  در کامپوزیت ( $Ti-B_4C$ ) در

در سال‌های اخیر، طراحی و تولید مواد پیشرفته جدید برای بسیاری از صنایع قابل توجه بوده است [۱]. کامپوزیت‌های زمینه فلزی از جمله کامپوزیت‌های جدید هستند که روز به روز خواص آنها بهبود یافته و آگاهی از آن‌ها کاربرد این مواد را رواج بخشیده است [۲، ۳]. در ساخت این کامپوزیت‌ها از آلیاژها و فلزات گوناگون نظیر آلیاژهای مس، آلومینیم، روی، تیتانیوم استفاده می‌شود [۴]. تیتانیوم و آلیاژهای آن، به صورت گسترده در صنایع مختلف به کار برده می‌شوند اما امروزه با توجه به نیاز به بهبود خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آن‌ها مانند چگالی و استحکام، کامپوزیت‌های زمینه تیتانیوم تقویت شده توسط ذرات سرامیکی یا ویسکرها مورد توجه واقع شده‌اند [۵، ۶، ۷]. براساس برخی پژوهش‌های انجام گرفته، مشخص شده است که می‌توان خواص فیزیکی و مکانیکی تیتانیوم و آلیاژهای آن را با اضافه کردن ترکیبات تقویت کننده بر اساس اصول ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی بهبود بخشید [۸، ۹]. برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی تیتانیوم و آلیاژهای آن بایستی از روش‌هایی همچون افزودن ذرات تقویت کننده سرامیکی به ماده‌ی زمینه (تیتانیوم) استفاده کرد [۱۰، ۱۱]. از بین تقویت کننده‌های موجود برای کامپوزیت‌های زمینه تیتانیوم همچون  $TiB$ ،  $TiC$ ،  $TiB_2$ ، افزودنی‌های ذره ای دی بوراید تیتانیوم و کاربرد تیتانیوم و کاربرد بور به عنوان بهترین مواد تقویت کننده شناخته می‌شوند [۱۲، ۱۳]. برای ساختن کامپوزیت‌های تیتانیومی تقویت شده با ذرات سرامیکی، تکنیک ساخت کامپوزیت به روش درجا و برون جا توسعه یافته است. اصل اساسی تکنیک درجا این است که ذرات ظریف و سرامیکی پایدار در اثر واکنش بین عناصر در یک زمینه فلزی به صورت درجا تشکیل می‌شوند. روش سنتز ذره تقویت کننده در زمینه در طی عملیات ساخت به صورت درجا به عنوان روش مناسبی شناخته می‌شود که با استفاده از این روش می‌توان خواص مکانیکی بهبود یافته را افزایش داد [۱۴، ۱۵، ۱۶]. با توجه به پژوهش‌های پیشین و بررسی نمونه‌های آلیاژی  $Ti-Mo$ ، ریزساختار و خواص یک سری از آلیاژهای دوتایی  $Ti-Mo$  با مقدار مولیبدن  $5\%$  تا  $20\%$  (کسر جرمی) توسط یانگ و همکارانش [۱۷] مورد بررسی قرار گرفت. آنها مشاهده کردند زمانی که مقدار  $Mo$  برابر  $5\%$  است، لایه‌های آلفا مشاهده می‌شود و وقتی مقدار  $Mo$  برابر  $10\%$  است، لایه‌های آلفا و سوزن‌های ریز به هم پیوسته فاز بتا دیده می‌شود و هنگامی که مقدار  $Mo$ ،  $15\%$  تا  $20\%$  باشد فقط لایه‌های بتا مشاهده می‌گردد. در واقع آنها به این نتیجه رسیدند که وقتی مقدار مولیبدن برابر  $10\%$  باشد، خواص سینتیکی در بهترین حالت خود هستند. در این تحقیق سختی  $451$  HV و استحکام برابر  $1636$  مگاپاسکال و مدول الاستیک برابر  $29/8$  گیگاپاسکال بدست آمد. بنابراین آلیاژهای  $10\%Mo$  از نظر استفاده در پزشکی و سایر موارد نیز بهترین هستند [۱۸]. در پژوهش دیگری که توسط لیو یانگ و همکارانش [۱۹] انجام گرفت، تاثیر افزودن مولیبدن بر مکانیزم چگالش، تکامل ریزساختار و استحکام مکانیکی آلیاژ  $Ti-Mo$  تولید شده با روش متالورژی پودر مورد تحقیق قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن  $Mo$  مانع از چگالش آلیاژ  $Ti-Mo$  به دلیل نرخ نفوذ کم اتم‌های  $Mo$  در زمینه‌ی  $Ti-\beta$  شده است و افزایش مقدار  $Mo$  باعث

دستگاه Turbula mixer مخلوط شدند. در ادامه نمونه‌های آزمایشی (نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۵۰ میلی‌متر و ضخامت ۷ میلی‌متر) با دستگاه (EF-SPS-20T-10) به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در قالب گرافیتی، ساخته شدند. برای ساخت نمونه، ابتدا مخلوط پودری آماده شده تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال در محفظه دستگاه فشرده شد و سپس دمای دستگاه با نرخ گرمایش ۵۰ سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای تفجوشی ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش یافت و پس از رسیدن به دمای تفجوشی به طور جداگانه به مدت ۵ و ۱۰ دقیقه در همان دما قرار گرفت. همچنین به منظور جلوگیری از چسبیدن نمونه‌ها به سطح داخلی قالب گرافیتی، دیواره‌ی محفظه‌ی 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 تفجوشی، نمونه‌ها تحت فشار میانی ۲۰ مگاپاسکال بوده‌اند و نهایتاً بعد از رسیدن به دماهای مشخص تحت فشار نهایی ۵۰ مگاپاسکال قرار گرفته‌اند. برای رسیدن به دماهای تفجوشی موردنظر، در طی فرایند گرمایش ولتاژهای ۱ الی ۵ ولت و جریان‌های ۰ الی ۵۰۰۰ آمپر توسط دستگاه SPS اعمال شد. بعد از اتمام تفجوشی جریان سیستم قطع شد و فشار از روی نمونه برداشته شد و دمای نمونه‌ها شروع به کاهش کرد. بدین ترتیب شش نمونه دیسکی شکل اولیه ساخته شد که بر مبنای مقدار تقویت کننده، دما و زمان تفجوشی مطابق جدول ۲ نام‌گذاری شد.

**جدول ۲- نام‌گذاری نمونه‌های Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C که در سه دما و زمان تفجوشی مختلف ساخته شده‌اند**

کد نمونه	دمای تفجوشی (°C)	زمان تفجوشی (min)
C <sub>13</sub> : 1.5B-1150T-5t	۱۱۵۰	۵
C <sub>14</sub> : 1.5B-1300T-5t	۱۳۰۰	۵
C <sub>15</sub> : 1.5B-1450T-5t	۱۴۵۰	۵
C <sub>16</sub> : 1.5B-1150T-10t	۱۱۵۰	۱۰
C <sub>17</sub> : 1.5B-1300T-10t	۱۳۰۰	۱۰
C <sub>18</sub> : 1.5B-1450T-10t	۱۴۵۰	۱۰

۲ نمونه‌ی آزمایش تعیین استحکام پارگی عرضی و ۲ نمونه‌ی استحکام کششی به ترتیب با ابعاد مندرج در استانداردهای ASTM-B528 و ASTM-B925 با استفاده از دستگاه وایرکات از هر کدام از نمونه‌های دیسکی شکل اولیه استخراج گردید و در ادامه مطابق همان استانداردها ویژگی‌های مذکور تعیین شدند. در ضمن ۲ نمونه دیگر برای متالوگرافی و بررسی‌های ریزساختاری و فازی نیز از نمونه‌های دیسکی اولیه استخراج شده است. به منظور بررسی‌های ریزساختاری، سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌های ۸۰ الی ۵۰۰۰ سنباده زده شدند، سپس توسط پارچه‌های مخملی نرم با سرعت چرخش پهنه به همراه خمیر الماسه پولیش شدند. و در آخر توسط محلول کرول (5ml HF, 10 ml HNO<sub>3</sub>, 85 ml H<sub>2</sub>O) به مدت ۳ ثانیه تحت فرایند اچ شیمیایی قرار گرفتند. جهت بررسی مشخصات ریزساختاری نمونه‌ها شامل فازهای

زمینه‌ی تیتانیوم هستند. بالاترین چگالی نسبی در اینجا برای نمونه‌های Ti-B<sub>4</sub>C و Ti-TiB<sub>2</sub>، به ترتیب ۹۸/۵ درصد و ۹۸/۹ درصد به دست آمد. افزایش بیش از ۱۰ درصدی در استحکام کششی نهایی و سختی ویکرز و همچنین کاهش ۳۰ درصدی در استحکام پارگی عرضی با افزودن ۱ درصد وزنی B<sub>4</sub>C به تیتانیوم بدست آمد و همچنین روند نسبتاً مشابهی نیز در Ti-TiB<sub>2</sub> مشاهده شد. واکنش گرمای موضعی، می‌تواند باعث پیشرفت نفوذ Mo در Ti زمینه شود که آن هم، منجر به توسعه فاز بتا می‌گردد. همچنین، در مورد B<sub>4</sub>C برون‌جای، که با زمینه Ti واکنش می‌دهد (در اینجا، این واکنش‌ها، همان واکنش‌های گرمای ذکر شده در بالا هستند) و ویسکریزهایی مانند TiB و ذرات نیمه کرومی TiC تولید می‌کنند که به عنوان تقویت کننده‌های درجا شناخته می‌شوند. این تقویت کننده‌های درجا به نوبه‌ی خود مسئول بهبود خواص مکانیکی می‌باشند [۲۷، ۲۸]. در این پژوهش هدف بررسی تاثیر افزودن ۱/۵ درصد وزنی کاربید بور به آلیاژ Ti-10Mo در دماها و زمان‌های مختلف و بررسی ویژگی‌های این کامپوزیت‌ها و همچنین بررسی نفوذ مولیبدن و تشکیل تقویت کننده‌های درجا در کامپوزیت مخلوط پودری Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C می‌باشد. نوآوری قابل توجه و عمده‌ی این تحقیق، تبدیل فاز تقویت کننده برون‌جا به تقویت کننده درجا می‌باشد. حال این سؤال پیش می‌آید که چرا از همان ابتدا فازهای درجای تشکیل شده اضافه نشده‌اند؟ هر چند که آن تحقیق به نوبه خود می‌تواند اطلاعات وسیعی را در زمینه کامپوزیت‌های تیتانیوم-مولیبدن آشکار نماید، ولی در این جا می‌توان به نقش واکنش گرمای تقویت کننده برون‌جا با زمینه اشاره کرد که در واقع گویی به مثابه المان‌های حرارتی کاشته شده در زمینه هستند که علاوه بر دمای تفجوشی، باعث افزایش دمای زمینه شده و در نتیجه نفوذ مولیبدن در تیتانیوم ترغیب می‌شود.

## مواد و روش‌ها

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

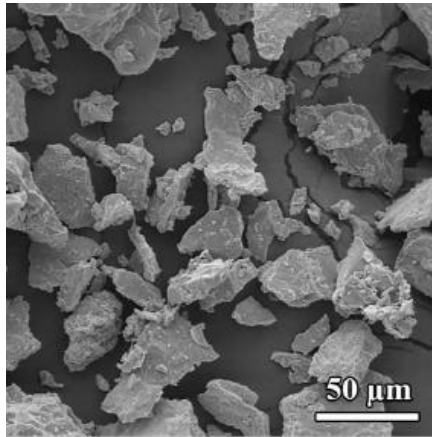
## جدول ۱- اندازه، درصد خلوص و چگالی پودرهای اولیه

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

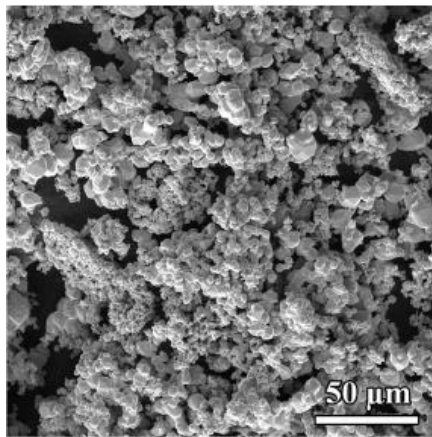
برای ساخت نمونه‌ها ابتدا ۱/۵ درصد وزنی پودر B<sub>4</sub>C به مخلوط پودری "تیتانیوم - ۱۰ درصد وزنی مولیبدن" اضافه شد و برای دستیابی به مخلوط پودری همگن، در داخل ظرف پلاستیکی ریخته شده و به مدت ۵ ساعت بدون گاز محافظ با سرعت چرخش ۶۰ دور بر دقیقه توسط



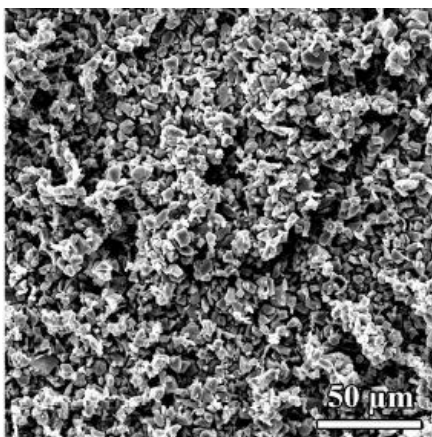
ریخت شناسی پودرهای اولیه شامل تیتانیوم، مولیبدن و کاربید بور توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شده و در شکل ۲ آورده شده است. مشاهده می‌شود که ذرات پودر تیتانیوم به شکل نامنظم بوده و دارای گوشه‌های تیز می‌باشند. ذرات پودر مولیبدن کروی شکل می‌باشند.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- ریخت شناسی تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای اولیه: (الف) تیتانیوم، (ب) مولیبدن و (ج) کاربید بور

تشکیل شده در زمینه تیتانیوم، توزیع ذرات افزودنی، تحولات فازی رخ داده بین تیتانیوم و ذرات سرامیکی و مطالعه‌ی مناطق فصل مشترک زمینه- تقویت کننده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده شد. به منظور تعیین فازهای به وجود آمده در هر دمای تفجوشی آنالیز پرتو اشعه ایکس با استفاده از دستگاه (D5000 Siemens XRD, Cu-Ka radiation) انجام شد. برای محاسبه‌ی چگالی، ابتدا وزن خشک اندازه‌گیری شد سپس سطح نمونه توسط لایه نازکی از اسپری بی‌رنگ پوشش داده شد تا از نفوذ آب به درون حفره‌ها جلوگیری شود. بعد از آن نمونه به صورت معلق درون ظرفی از آب مقطر قرار گرفت و وزن آن در آب اندازه‌گیری شد و در نهایت با استفاده از (رابطه ۱) و (رابطه ۲) و (رابطه ۳)، به ترتیب چگالی تفجوشی، چگالی تئوری و در آخر چگالی نسبی محاسبه گردید [۲۹].

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{چگالی آب} \times \frac{\text{وزن خشک}}{\text{وزن غوطه‌وری} - \text{وزن تر}} = \text{چگالی تفجوشی}$$

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

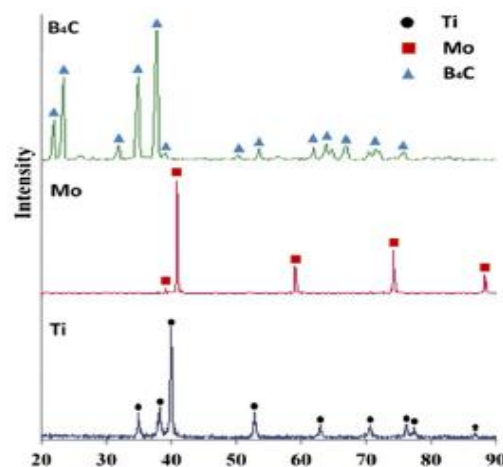
$\rho_i$  چگالی هریک از پودرها،  $\%w_{t_i}$  درصد وزنی هریک از پودرها و  $\rho_t$  چگالی تئوری می‌باشد.

$$\text{رابطه (۳)} \quad \% \text{ چگالی نسبی} = \frac{\text{چگالی تفجوشی}}{\text{چگالی تئوری}} \times 100$$

## بحث و نتایج

### ریخت شناسی پودرهای اولیه

مطالعات فازی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس با سرعت آنالیز ۰/۰۲ درجه بر ثانیه صورت گرفت که در شکل ۱ مشخص شده است. شماره کارت شناسایی فازهای مشخص شده، برابر است با: (01-075-0424) B<sub>4</sub>C, (00-042-1120) Mo, (00-044-1294) Ti



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های اولیه؛ تیتانیوم، مولیبدن و کاربید بور

## آنالیز فازی

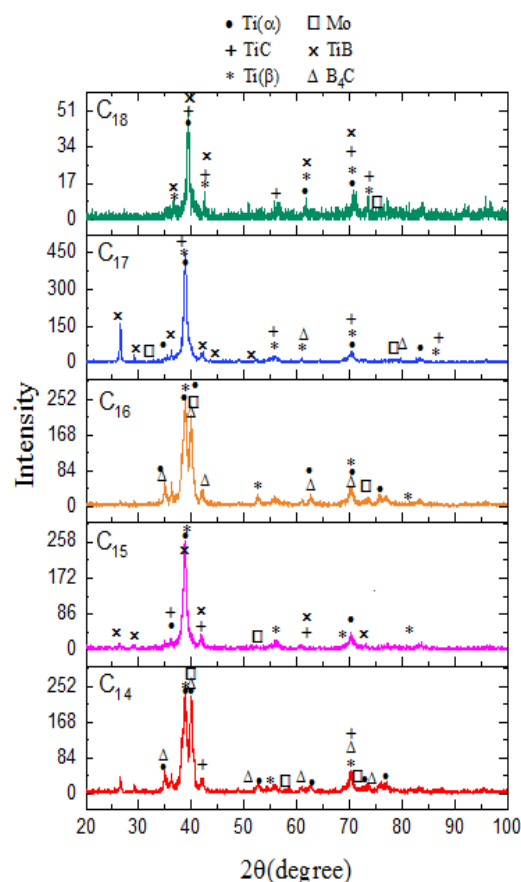
## بررسی انرژی آزاد گیس و آنتالپی

در کامپوزیت‌های تیتانیوم- کاربید بور احتمال انجام واکنش زیر بین زمینه و تقویت کننده در حین انجام تفجوشی وجود دارد:



تغییرات انرژی آزاد گیس و تغییرات آنتالپی واکنش به صورت تابعی از دما، که با محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار HSC تعیین گردیده، در شکل ۴ رسم شده است. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیس این واکنش، در محدوده دمایی ۰ تا ۱۵۰۰ °C منفی است. بنابراین انجام این واکنش و شکل‌گیری فازهای  $\text{TiB} + \text{TiC}$  مطابق پیش-بینی ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. همچنین با توجه به اینکه مقدار تغییرات آنتالپی واکنش نیز منفی است، پس یک واکنش گرمازا می‌باشد. بنابراین، علاوه بر دمای تفجوشی در چنین مواردی حرارت آزاد شده از آن واکنش گرمازا نیز می‌تواند نفوذ مولیبدن در تیتانیوم و در نتیجه توسعه فاز بتا را ترغیب نماید. در واقع می‌توان چنین در نظر گرفت که گرمای ناشی از واکنش بین زمینه و تقویت کننده درجا می‌تواند دمای زمینه را تا بالاتر از دمای فرآیند تفجوشی قوس پلازما افزایش دهد. به عبارتی می‌توان مکان‌گیری تقویت کننده‌های برون‌جا را به مثابه المان‌های حرارتی کاشته شده در زمینه در نظر گرفت. با محاسبات ترمودینامیکی می‌توان محاسبه کرد که این گرما تا چه حدودی موجب افزایش دمای زمینه تا دمایی بالاتر از دمای فرآیند تفجوشی می‌شود. برای این منظور فرض می‌شود واکنش بین زمینه و تقویت کننده برون‌جا (رابطه ۴) در هر سه دمای تفجوشی به طور کامل انجام گردد (شرایط تعادلی)، هرچند که شاید زمان‌های انتخاب شده در این تحقیق برای رسیدن به تعادل کافی نباشد. ضمناً فرض می‌شود که گرمای حاصل از این واکنش گرمازا بدون هدر رفت حرارتی فقط منجر به افزایش دمای زمینه  $\text{Ti-10Mo}$  و محصولات آن واکنش گرمازا (همان تقویت کننده‌های درجای به وجود آمده) شود (بع عبارتی شرایط آدیاباتیک در نظر گرفته شده است). با استفاده از مقادیر گرمای تشکیل استاندارد و ظرفیت گرمایی [۳۰] مطابق (رابطه ۵) آنتالپی هر کدام از اجزای واکنش گرمازای فوق در دمای تفجوشی محاسبه شده و مطابق (رابطه ۶) گرمای واکنش گرمازای مورد بحث در هر دمای تفجوشی (۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C)، به ترتیب برابر با  $-۹۹۹۴۶۸$ ،  $-۹۹۶۶۱۷$  J  $-۹۹۳۷۶۸$  محاسبه کرد. البته لازم به اشاره است که تمام ضرایب استوکیومتری اجزاء واکنش متناسب با ۱/۵ درصد وزنی تقویت کننده برون‌جا  $\text{B}_4\text{C}$  در محاسبه فوق لحاظ شده است. سپس با فرض شرایط آدیاباتیکی مطابق (رابطه ۷) در نظر گرفته شده است که این گرما موجب افزایش دمای زمینه  $\text{Ti-10Mo}$  و فازهای تقویت کننده درجای بوجود آمده ( $\text{TiB}$  و  $\text{TiC}$ ) شود (مقدار مواد با کسر مولی شان در رابطه لحاظ شده است). لازم به ذکر است که تغییرات آنتالپی هر کدام از اجزا با افزایش دما از دمای تفجوشی به دمای بالاتر مطابق (رابطه ۸) در نظر گرفته شده است. به این ترتیب افزایش دمای نمونه نسبت به هر کدام از دماهای تفجوشی ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C، به ترتیب برابر با ۶۴۷، ۷۱۸، ۸۱۴ °C محاسبه شده است، بنابراین

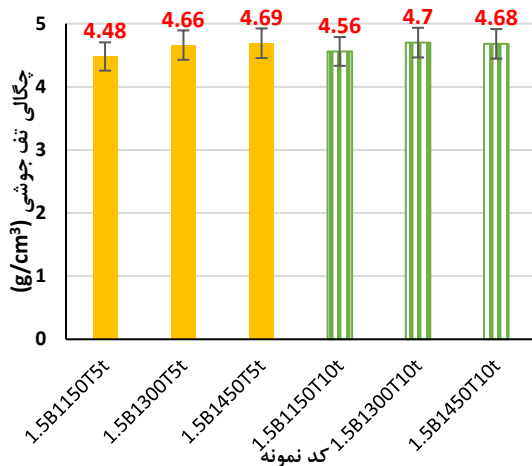
شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های تفجوشی شده در دماها و زمان‌های متفاوت را نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۱۱۵۰ به ۱۴۵۰ °C، در هر دو زمان ۵ و ۱۰ دقیقه، شدت پیک‌های فاز بتا افزایش یافته و از تعداد پیک‌های مولیبدن کاسته شده است که نشان دهنده نفوذ مولیبدن در زمینه و در نتیجه کاهش مقدار مولیبدن باقی مانده در زمینه به منظور توسعه فاز بتا است. همچنین با افزایش دما، شدت پیک‌های فاز آلفا-تیتانیوم کاهش یافته است. وجود پیک‌های  $\text{TiB}$  و  $\text{TiC}$  ناشی از انجام واکنش بین تیتانیوم و کاربید بور می‌باشد، با این وجود در نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ °C (برای مدت زمان ۵ و ۱۰ دقیقه) پیک‌های مربوط به فاز  $\text{B}_4\text{C}$  نیز در الگوهای پراش قابل مشاهده است. با افزایش دمای تفجوشی به ۱۴۵۰ °C، پیک‌های  $\text{B}_4\text{C}$  ناپدید شده و مقدار فازهای بوراید تیتانیوم و کاربید تیتانیوم افزایش یافته است. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که در دمای ۱۴۵۰ °C واکنش بین تیتانیوم و کاربید بور کامل شده است ولی در نمونه‌های تفجوشی شده در پایین‌تر از این دما (حتی در زمان ۱۰ دقیقه) امکان پیشرفت کامل واکنش وجود نداشته و متعاقباً تعدادی از ذرات  $\text{B}_4\text{C}$  در زمینه باقی مانده‌اند.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سری  $\text{Ti-10Mo-1.5B}_4\text{C}$  تفجوشی شده در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C به مدت زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه

### چگالی و ریز ساختار

بر اساس مقادیر اندازه گیری شده‌ی چگالی در **Error!** **Reference source not found.** می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دما، چگالی تفجوشی زیاد شده است. علاوه بر آن افزایش زمان تفجوشی، نیز در چگالش و کاهش حفرات قطعات موثر بوده است. تنها در دمای ۱۴۵۰ °C افزایش زمان منجر به کاهش جزئی در چگالی شده که می‌توان قابل اغماض نیز در نظر گرفت. البته در ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای ۱۴۵۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه (تصاویر میکروسکوپ الکترونی که در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است) حفرات ریزی حداقل داخل فازهای درجا می‌توان یافت که شاید بتوان آنها را تخلخل‌های کردندال در نظر گرفت.



شکل ۵- چگالی تفجوشی نمونه‌های

Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C تفجوشی شده در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C به مدت زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه

بررسی ریزساختار از اهمیت ویژه ای برخوردار است که در شکل ۶ شکل ۷ تصاویر مربوط به آن که به ترتیب با میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده، آورده شده است. برای تعقیب بهتر اتفاقاتی که در حین تفجوشی رخ می‌دهد می‌توان به ریزساختار و مقدار فازهای درجا توجه کرد. می‌توان مشاهده کرد که در دمای ۱۱۵۰ °C و در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه، ذرات مولیبدن در زمینه تیتانیوم به صورت پراکنده وجود دارند، به طوری که نفوذ آن در زمینه کمتر قابل رویت است. از طرفی تقویت کننده برون‌جا با زمینه واکنش قابل توجهی نداشته است، به گونه‌ای که تقریباً ذراتی گرد شبیه تقویت کننده برون‌جا در B<sub>4</sub>C در زمینه پخش شده است. با افزایش دما به ۱۳۰۰ °C و نیز با افزایش زمان از ۵ به ۱۰ دقیقه فرصت نفوذ ذرات مولیبدن در زمینه بیشتر می‌شود. از طرفی دیگر به نظر می‌رسد در این دما مخصوصاً در زمان ۱۰ دقیقه، ذرات TiC شروع به جوانه زدن کرده است و هم چنین ذرات TiB<sub>2</sub> شبیه ویسکرز نیز در زمینه مشاهده می‌شود که پیدایش هر دو را می‌توان مربوط به تشکیل تقویت

دیفوزیون ترغیب شده تقریباً در این دماهای بالا صورت گرفته است. اطلاعات ترمودینامیکی [۳۰] و محاسبه افزایش دمای قطعه به ترتیب زیر می‌باشد:  
اطلاعات ترمودینامیکی:

$$H_{B_4C}^{298} = -71500 \text{ J.mole}^{-1}$$

$$H_{TiC}^{298} = -184500 \text{ J.mole}^{-1}$$

$$H_{TiB}^{298} = -160200 \text{ J.mole}^{-1}$$

$$C_p^{(Ti_a)} = 24.94 + 6.57 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 298 - 1155 \text{ K}$$

$$C_p^{(Ti_b)} = 30.84 - 8.87 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 1155 - 1943 \text{ K}$$

$$C_p^{(Mo)} = 28.52 - 4.42 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 298 - 2896 \text{ K}$$

$$C_p^{(B_4C)} = 96.52 + 21.92 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 298 - T_m$$

$$C_p^{(TiC)} = 48.43 + 3.16 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 298 - T_m$$

$$C_p^{(TiB)} = 54.06 - 0.04 \times 10^{-3}T \left( \frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right) \text{ in the range } 298 - T_m$$

$$\Delta H_{Transition Ti_a \rightarrow Ti_b}^{T=1155 \text{ K}} = 4200 \text{ J.mole}^{-1}$$

روابط ترمودینامیکی:

$$H_i^{S,T} = H_i^{298} + \int_{S,T}^T C_{p,i} dT \quad (\text{رابطه } ۵)$$

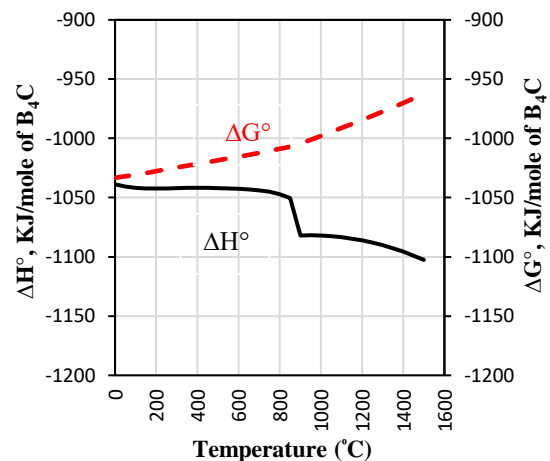
$$\Delta H_{Reaction}^{S,T} = \sum_{j=1}^n \alpha_j H_j^{S,T} - \sum_{i=1}^m \alpha_i H_i^{S,T} \quad (\text{رابطه } ۶)$$

$$X_{B_4C} \Delta H_{Reaction}^{S,T} + [(X_{Ti} \Delta H_{Ti}^{S,T} + X_{Mo} \Delta H_{Mo}^{S,T}) + (X_{TiB} \Delta H_{TiB}^{S,T} + X_{TiC} \Delta H_{TiC}^{S,T})] = 0 \quad (\text{رابطه } ۷)$$

$$X_{B_4C} \Delta H_{Reaction}^{S,T} + [(X_{Ti} \Delta H_{Ti}^{S,T} + X_{Mo} \Delta H_{Mo}^{S,T}) + (X_{TiB} \Delta H_{TiB}^{S,T} + X_{TiC} \Delta H_{TiC}^{S,T})] = 0$$

$$\Delta H_{i,T}^{S,T} = H_i^T - H_i^{S,T} = \int_{S,T}^T C_{p,i} dT \quad (\text{رابطه } ۸)$$

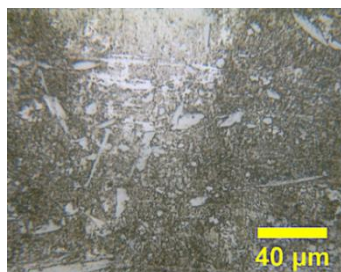
در اطلاعات و روابط ترمودینامیکی فوق:  $C_p^i$  ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت ماده  $i$ ،  $S.T$  دمای فرآیند تفجوشی،  $T_i$  دمای استحاله یا دمای تبدیل،  $H_i^{298}$  گرمای تشکیل استاندارد ماده  $i$ ،  $\Delta H_{Transition}^{T_t}$  تغییر آنتالپی استحاله در دمای تبدیل،  $\Delta H_{Reaction}^{S,T}$  تغییرات آنتالپی (گرمای) واکنش تشکیل تقویت کننده‌ی درجا از تقویت کننده برون‌جا در دمای تفجوشی،  $\alpha_i$  و  $\alpha_j$  به ترتیب ضریب استوکیومتری واکنش‌گر و محصولات واکنشی،  $m$  و  $n$  به ترتیب تعداد واکنش‌گر و محصول،  $X_i$  کسر مولی اجزا،  $H_{i,or j}^{S,T}$  آنتالپی واکنش‌گر و یا محصول در دمای تفجوشی و  $\Delta H_{i,T}^{S,T}$  تغییرات آنتالپی مولی ماده  $i$  با تغییر دما از دمای تفجوشی به دمای بالاتر  $T$  است.



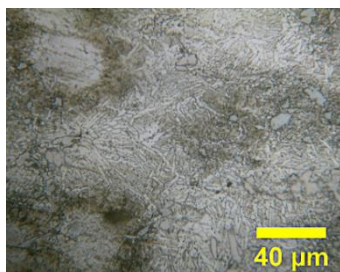
شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی واکنش تیتانیوم و کاربرد بور بر حسب دما

چنین مقدار ذرات TiC و TiB تشکیل یافته در این دما نسبت به شرایط قبلی به بیشترین مقدار خود رسیده است. به عبارت دیگر در شرایط تفجوشی در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه بیشترین پیشرفت واکنش بین تقویت کننده برون جا با زمینه برای تشکیل هر چه بیشتر تقویت کننده‌های درجا را می‌توان دید.

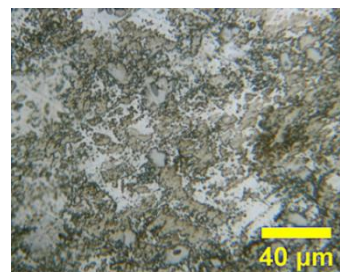
کننده‌های درجا در نتیجه واکنش تقویت کننده برون جا با زمینه دانست [۳۱]. لایه‌های آلفا (زمینه روشن) و لایه‌های بتا (زمینه تیره) به وضوح در نمونه‌ی 1.5B-1300T-5t قابل مشاهده اند. در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم نسبت به دو دمای قبلی بیشتر شده و زمینه‌ای با انحلال نسبتاً یکنواخت مولیبدن به وجود آمده است. هم



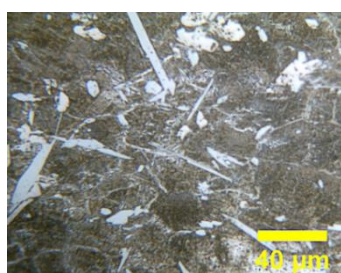
C15: 1.5B-1450T-5t



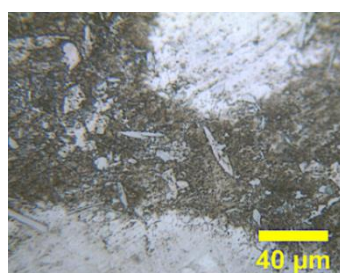
C14: 1.5B-1300T-5t



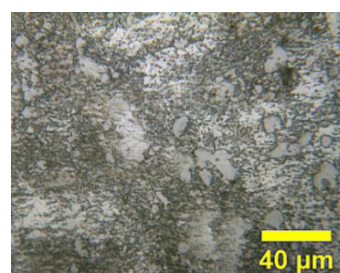
C13: 1.5B-1150T-5t



C18: 1.5B-1450T-10t

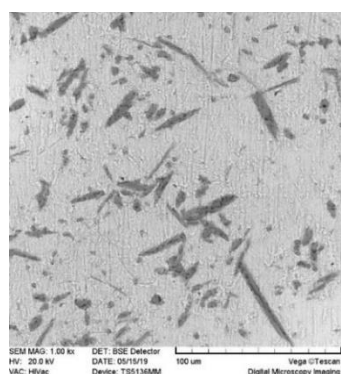


C17: 1.5B-1300T-10t

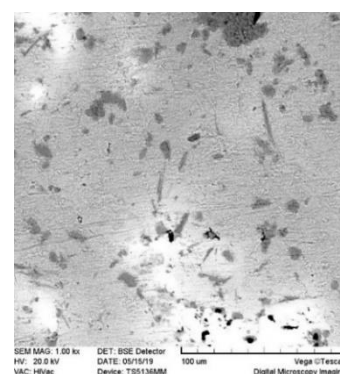


C16: 1.5B-1150T-10t

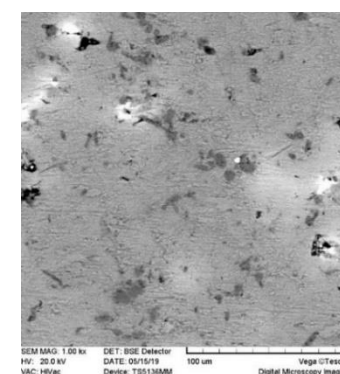
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های  $\text{Ti-10Mo-1.5B}_4\text{C}$  در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و  $1450^{\circ}\text{C}$  و زمان ۵ و ۱۰ دقیقه



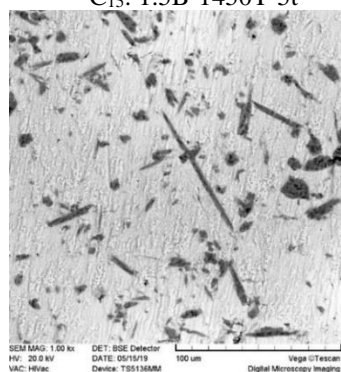
C15: 1.5B-1450T-5t



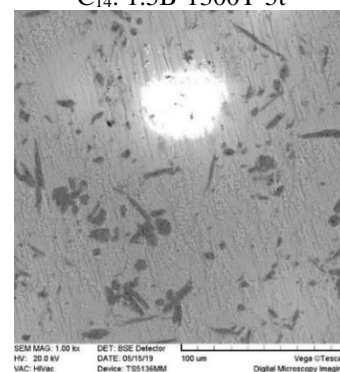
C14: 1.5B-1300T-5t



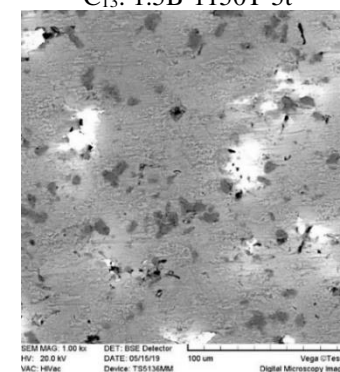
C13: 1.5B-1150T-5t



C18: 1.5B-1450T-10t



C17: 1.5B-1300T-10t



C16: 1.5B-1150T-10t

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های  $\text{Ti-10Mo-1.5B}_4\text{C}$  در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و  $1450^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه

### خواص مکانیکی

نتایج استحکام کششی / ازدیاد طول، استحکام پارگی عرضی و سختی برای نمونه های Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C که در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد در زمان های ۵ و ۱۰ دقیقه تفجوشی قوس پلاسما شده‌اند، بطور آماری در جدول ۳ و نمودارهای مرتبط به ترتیب در شکل ۸ شکل ۹ ارائه شده است.

همان طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، استحکام کششی و ازدیاد طول با افزایش دما در هر زمان تفجوشی افزایش می‌یابد. به طوری که در زمان ۵ دقیقه با تفجوشی در دمای ۱۱۵۰°C استحکام کششی و ازدیاد طول به ترتیب برابر با ۶۴۹ MPa و ۴/۴٪ بدست آمده و با بالا رفتن دما به ۱۳۰۰°C این ویژگی‌ها زیاد شده و در ۱۴۵۰°C به ترتیب به ۹۳۶ MPa و ۸/۵۲٪ رسیده است. در این میان تاثیر زمان هر چند به اندازه افزایش دما نمی‌باشد ولی به نوبه خود افزایش آن از ۵ به ۱۰ دقیقه در هر دمایی منجر به بهبود ویژگی‌های نامبرده شده است. به طوری که با افزایش زمان به ۱۰ دقیقه در دمای ۱۱۵۰°C استحکام کششی به اندازه ۱۳٪ بیشتر شده است و هم چنین ازدیاد طول نیز ۲۱/۵٪ افزایش یافته است. در دمای ۱۳۰۰°C نیز میزان افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول با افزایش زمان نیز بترتیب حدود ۱۵٪ و ۳۷٪ بوده است. ولی در دمای ۱۴۵۰°C افزایش زمان باعث ازدیاد طول به میزان ۱۰٪ شده است ولی متوسط استحکام کششی ۲/۳٪ افت داشته است که شاید با در نظر گرفتن پراکندگی داده‌ها بتوان گفت که تقریباً بدون تغییر و یا تغییر بسیار جزئی داشته است.

لازم به ذکر است که تاثیر افزایش زمان در دمای تفجوشی ۱۴۵۰°C نسبت به سایر دماها در بهبود خواص کمتر بوده است، که در واقع در دمای بالا تقریباً فازهای درجا حتی در زمان کم نیز تقریباً بطور کامل بوجود آمده است و حتی شاید افزایش زمان در چنین شرایطی منجر به بوجود آمدن حفره‌های کرکندال در داخل فازهای درجا نیز شده است. در جستجوی علت بهبود خواص در هر زمان با افزایش دما، تحولات ریزساختاری بوجود آمده پاسخ بسیار متناسبی خواهد بود.

در واقع می‌توان ارتباط منطقی بین خواص اندازه گیری شده با نوع و میزان فازهای درجا به وجود آمده (که حداقل در تصاویر ریز ساختار به وضوح قابل مشاهده است)، یافت [۳۱].

به طور کلی می‌توان گفت که افزایش دمای تفجوشی باعث ترغیب تشکیل فازهای درجا شده که متعاقب آن خواص مکانیکی بهبود یافته است، از طرفی با افزایش زمان نیز مقدار فازهای درجا تشکیل شده نیز بیشتر می‌شود و می‌تواند در بهبود خواص مکانیکی موثر باشد. فقط در دماهای زیاد (مثلاً ۱۴۵۰°C)، شاید طولانی شدن فرآیند منجر به رشد دانه شده و همانطور که اشاره شد تخلخل‌های ثانویه به وجود آیند که به نوبه خود باعث تحلیل خواص نیز شوند.

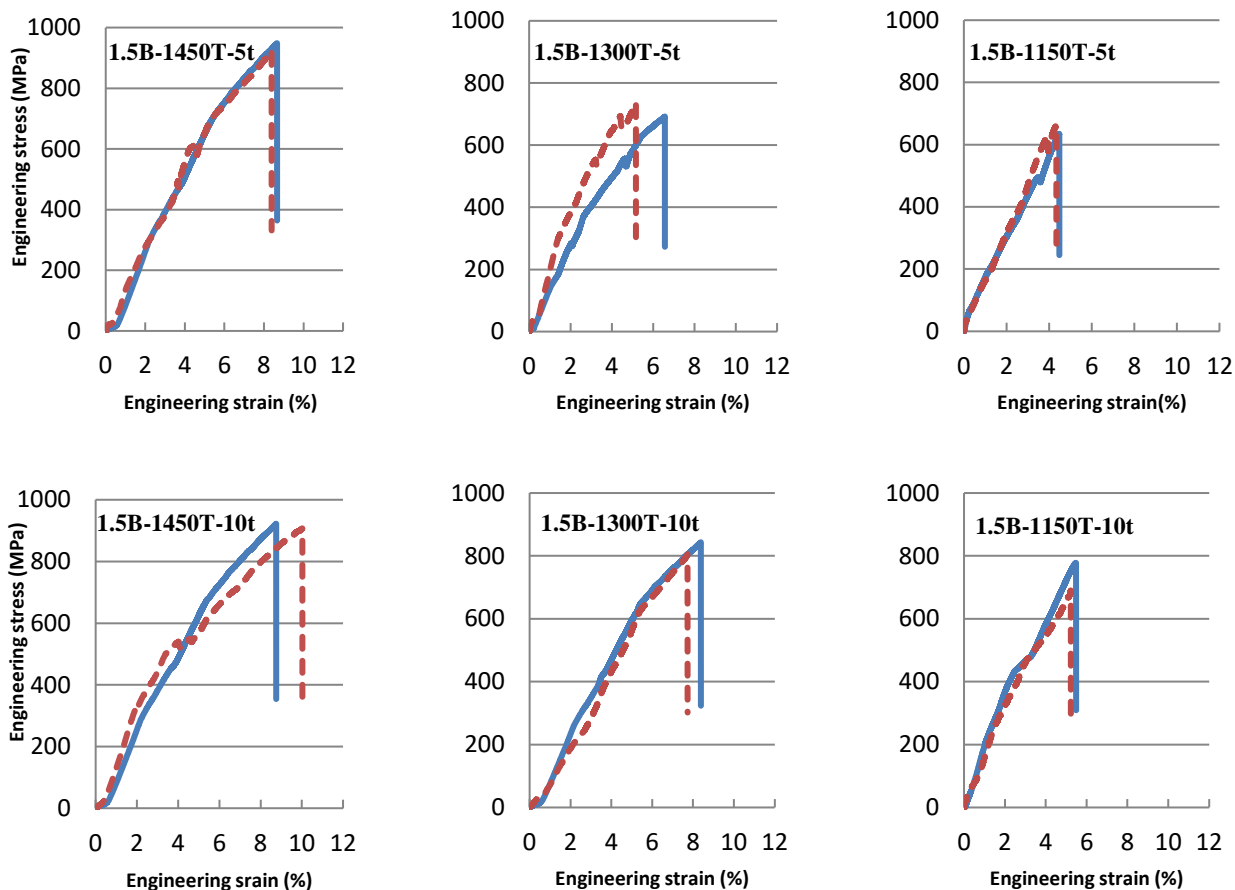
ضمناً لازم به اشاره و تاکید است که ارتباط کاملاً منطقی بین روند تغییرات چگالی و استحکام کششی یافت می‌گردد. مشابه استحکام کششی، در رابطه با استحکام پارگی عرضی و سختی نیز تطابق خوبی با تغییرات چگالی و میزان فازهای درجا در ریزساختار مشاهده می‌شود.

### جدول ۳- نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی تیتانیوم-

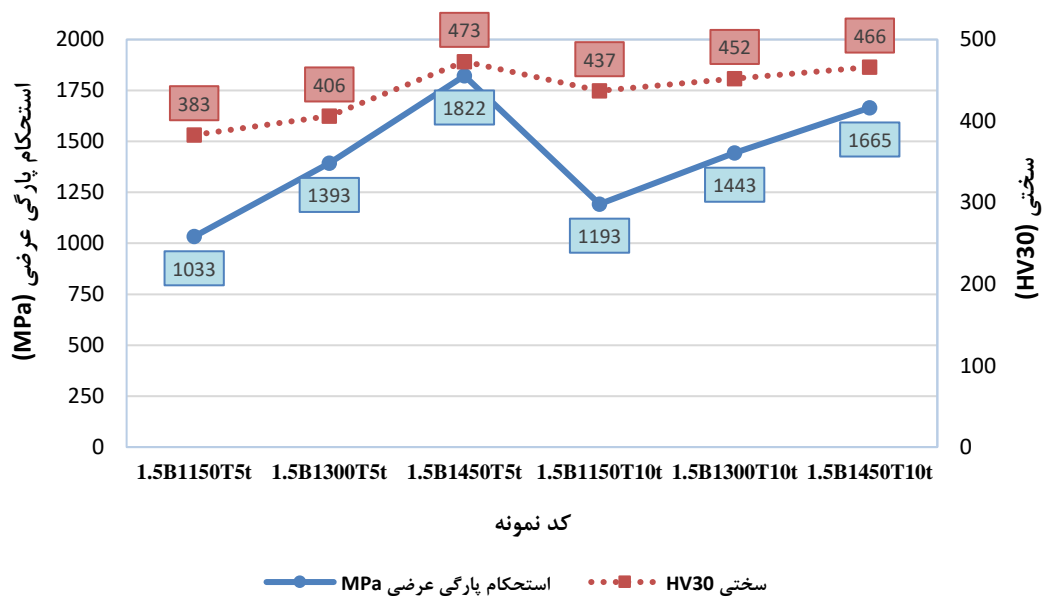
#### مولیبدن تقویت شده با ذرات کاربرد بور

نمونه	چگالی نسبی* (%)	استحکام کششی (MPa)	افزایش طول (%)	استحکام پارگی عرضی (MPa)	ماکرو سختی ویکرز (HV30)
C <sub>13</sub>	۹۴/۶۳	۶۴۹±۲۰	۴/۴±۰/۰۹	۱۰۳۳±۲۳	۳۸۳±۲۶
C <sub>14</sub>	۹۸/۴۳	۷۱۴±۳۰	۵/۸۶±۰/۰۹	۱۳۹۳±۲۵	۴۰۶±۲۰
C <sub>15</sub>	۹۹/۰۷	۹۳۶±۱۸	۸/۵۲±۰/۱۹	۱۸۲۲±۶۷	۴۷۳±۱۰
C <sub>16</sub>	۹۶/۳۲	۷۳۴±۶۲	۵/۳۵±۰/۱۸	۱۱۹۳±۲۴	۴۳۷±۹
C <sub>17</sub>	۹۹/۲۸	۸۲۴±۲۷	۸/۰۵±۰/۴۶	۱۴۴۳±۳۰	۴۵۲±۱۲
C <sub>18</sub>	۹۸/۸۵	۹۱۴±۱۲	۹/۳۸±۰/۸۹	۱۶۶۵±۳۴	۴۶۶±۱۰

\* چگالی نسبی بر اساس (رابطه ۲) و با مقدار چگالی تئوری محاسبه شده برابر با ۴/۷۳ گرم بر سانتی متر مکعب تعیین شده است.



شکل ۸- نمودار تنش - کرنش مهندسی نمونه های  $Ti-10Mo-1.5B_4C$  در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و  $1450^{\circ}C$  و زمان های ۵ و ۱۰ دقیقه

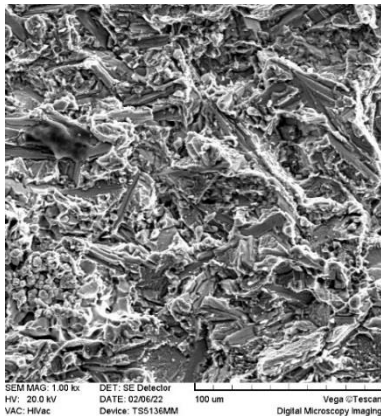


شکل ۹- استحکام پارگی عرضی و سختی نمونه های  $Ti-10Mo-1.5B_4C$  که در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و  $1450^{\circ}C$  به مدت ۵ و ۱۰ دقیقه تفرجوشی شده اند

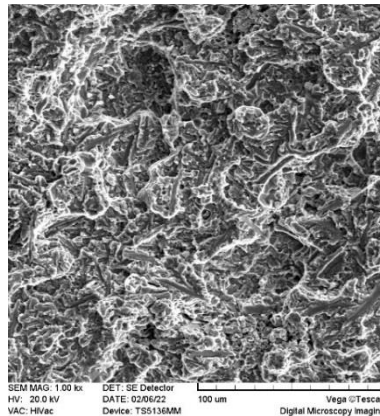
## شکست نگاری

البته لازم به ذکر است که در تفسیر تصاویر میکروسکوپ نوری دلیل افت خواص به وجود آمدن حفره‌های کرکندال نسبت داده شده بود که در این تصاویر چندان قابل تشخیص نیستند. از طرفی باید به این نکته اشاره کرد که در دماهای پائین تر (۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد)، افزایش زمان در ایجاد این فازها تاثیر قابل ملاحظه‌ای به اندازه اثر افزایش زمان در دمای ۱۴۵۰°C ندارد. در واقع در دمای ۱۴۵۰°C افزایش جزئی زمان به اندازه دقیقه منجر به رشد قابل ملاحظه‌ی تیغه‌های TiB شده و شکست غالباً ترد و از همان محل‌های قرارگیری این فازهای سرامیکی درجا می‌باشد.

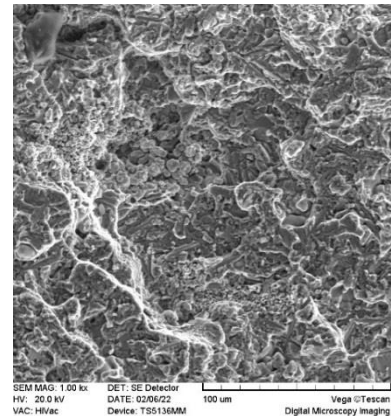
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی شده در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد و زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه در شکل ۱۰-۱ شده‌اند نشان داده شده است. در مقایسه نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تبدیل فازهای برون‌جا به فازهای درجا به وضوح مشاهده می‌شود. به ویژه با تعقیب TiB های شبیه ویسکرز این موضوع بسادگی قابل اثبات می‌باشد. در واقع با افزایش دما فازهای درجا بیشتری در ریزساختار شکست ظاهر شده اند از طرفی با افزایش زمان در هر دمایی نشانه‌هایی از این تبدیل قابل ملاحظه است. بعنوان مثال در مقایسه ریزساختار شکست نمونه‌های تفجوشی شده در ۱۴۵۰°C با افزایش زمان از ۵ به ۱۰ دقیقه رشد قابل ملاحظه تیغه‌های مربوط به TiB را می‌توان دید. هر چند که در این دما این فاز بیشتر به وجود آمده ولی به دلیل ماهیت ترد می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش جزئی خواص مکانیکی در این شرایط ساخت شود.



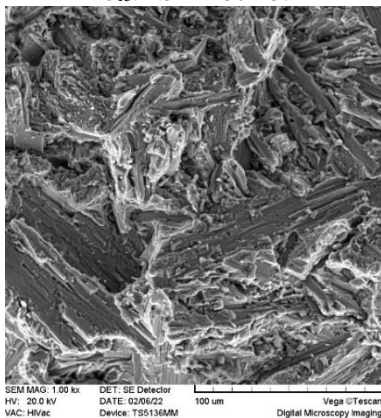
C15: 1.5B-1450T-5t



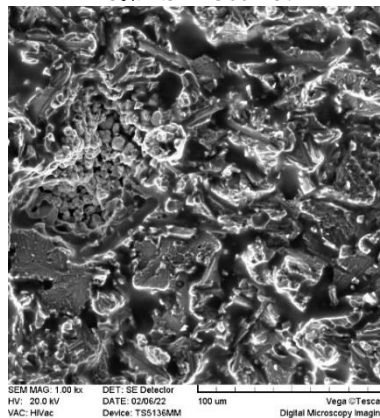
C14: 1.5B-1300T-5t



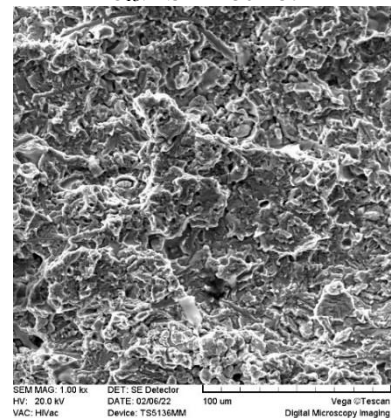
C13: 1.5B-1150T-5t



C18: 1.5B-1450T-10t



C17: 1.5B-1300T-10t



C16: 1.5B-1150T-10t

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه‌های Ti-10Mo-1.5B<sub>4</sub>C که در دماهای ۱۱۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰°C به مدت ۵ و ۱۰ دقیقه تفجوشی شده‌اند

## نتیجه گیری

در این پژوهش، نمونه‌های کامپوزیتی مخلوط پودری Ti-10Mo حاوی ۱/۵ درصد وزنی تقویت کننده‌ی کاربید بور در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان ۵ و ۱۰ دقیقه به روش قوس پلاسما با موفقیت تفجوشی شدند.

با افزایش دمای تفجوشی از ۱۱۵۰ به ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ °C و در زمان تفجوشی ۵ دقیقه، چگالی نمونه‌ها از ۴/۴۸ به ترتیب به ۴/۶۶ و ۴/۶۹ g/cm<sup>3</sup> افزایش یافته است و در زمان تفجوشی ۱۰ دقیقه، چگالی نمونه‌ها از ۴/۵۶ به ترتیب به ۴/۷۰ و ۴/۶۸ g/cm<sup>3</sup> رسید. در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش جزئی در چگالی مشاهده شد. به همین ترتیب خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، ازدیاد طول، استحکام پارگی عرضی، سختی نیز تقریباً مطابق همان روند تغییرات چگالی، تغییر یافته است. افت جزئی به وجود آمده در استحکام کششی و استحکام پارگی عرضی و سختی نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان به ظهور حفره‌های ریز کرکندال و غالب شدن شکست ترد از طریق فازهای برون‌جای (اغلب TiB) نسبت داد.

افزایش دما و زمان تفجوشی منجر به تولید فازهای درجای بیشتر می‌شود که پیوند قوی با زمینه Ti دارند. شکل‌گیری مقادیر زیاد فازهای سرامیکی تقویت کننده‌ی TiB+TiC از فاکتورهای تاثیرگذار بر دستیابی به بیشترین استحکام می‌باشد. ولی باید به این موضوع نیز توجه داشت که گسترش این فازها به مقدار خیلی زیاد مثلاً مانند شرایطی که در دمای ۱۴۵۰ °C بمدت ۱۰ دقیقه حاصل شده منجر به شکست ترد و کاهش نسبتاً جزئی خواص مکانیکی خواهد شد. در واقع ترکیب شکست غالباً ترد و مقدار جزئی شکست نرم موجب دستیابی به بیشینه استحکام کششی خواهد شد.

ضمناً باید اشاره کرد که افزایش دما و زمان تفجوشی منجر به انحلال بیشتر مولیبدن در زمینه‌ی تیتانیوم شده است، ولی در اینجا نقش واکنش گرمای تقویت کننده برون‌جا با زمینه را نباید نادیده گرفت. در واقع با محاسبات ترمودینامیکی انجام شده در این تحقیق می‌توان نشان داد که در دمای ۱۴۵۰ °C با فرض شرایط تعادلی ترمودینامیکی دما به اندازه ۸۱۴ درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای تفجوشی نیز خواهد رسید که به نوبه خود نقش قابل ملاحظه در نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم خواهد داشت.

## 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 آزمایش‌ها: مرجان رنجبری  
تحلیل داده‌ها 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.



## References

- [1] B.A. Obadele, O.O. Ige, P.A. Olubambi, "Fabrication and characterization of titanium-nickel-zirconia matrix composites prepared by spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.* (2017), 710, p. 825–830.
- [2] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, M.S.Dargusch, "Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites," *A review. Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2018.133, p. 85–102.
- [3] Luo, R. D., Yuan, Y. X., Ren, J. K., Li, F., Yang, Y. J., He, Z. Y., & Jiang, Y. H, "Novel function-structure-integrated Ti-Mo-Cu alloy combined with excellent antibacterial properties and mechanical compatibility as implant application," *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 945, 169323.
- [4] P. Mohan, D. K. Rajak, C. I. Pruncu, Behera, A., & Amigó-Borrás, V, "Influence of  $\beta$ -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys," *Micron*, 2021, 142, 102992.
- [5] Leyens, C. and M. Peters, *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [6] 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), p. 32-45.
- [7] S.A. Delbari, A. Sabahi Namini, M. Shahedi Asl, "Hybrid Ti matrix composites with TiB<sub>2</sub> and TiC compounds," *Mat. Today.comm.* 2019.
- [8] M. S. Delbari, S. A., Azadbeh, M., Namini, A. S. Mehrabian, M. Nguyen, V. H. & Mohammadi, M, "Nanoindentational and conventional mechanical properties of spark plasma sintered Ti–Mo alloys," *Journal of materials research and technology*, 2020, 9(5), p. 10647-10658.
- [9] Im, Y. D., & Lee, Y. K., "Effects of Mo concentration on recrystallization texture, deformation mechanism and mechanical properties of Ti–Mo binary alloys.," *Journal of Alloys and Compounds*, (2020), 821, p. 153508.
- [10] D. Hill, *Microstructure and mechanical properties of titanium alloys reinforced with titanium boride*, The Ohio State University, 2006.
- [11] Qian, M. and F.H. Froes, *Titanium powder metallurgy, science, technology and applications*, 2015.
- [12] A. Sabahi Namini, S.A.A. Dilawary, A. Motallebzadeh, M. Shahedi Asl, "Effect of TiB<sub>2</sub> addition on the elevated temperature tribological behavior of spark plasma sintered Ti matrix composite," *Compos. Part B Eng* (2019). 172, p. 271–280.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.

[17] CHEN Yu-yong, XU Li-juan, LIU Zhi-guang, KONG Fan-tao, CHEN Zi-yon, "Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use," Trans. Nonferrous Met. SOC. China (2006), p. 824-828.

[۱۸] ز. نقدی، م. آزادبه، م. راطمینان فر، ل. فتح یونس، "پوشش دهی الکتروشیمیایی کلسیم فسفات بر روی زیرلایه کامپوزیتی Ti-10Mo-X(TiC&TiB<sub>2</sub>) تهیه شده به روش تفجوشی قوس پلاسما" فصل نامه علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۱۳، شماره ۴۸، تابستان ۱۴۰۱، صفحه ۳۳-۵۲.

[19] LIU Yong, WEI Wei-feng, ZHOU Ke-chao, CHEN Li-fang, TANG Hui-pin, "Microstructures and mechanical behavior of PM Ti-Mo alloy," J. CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL, 2003, Vol. 10, No. 2.

[20] 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.

[۲۱] ع. ص. نمینی، بررسی تاثیر تقویت کننده های بورایدی و کاربیدی بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت های زمینه تولید شده به روش تفجوشی پلاسما جرقه ای، رساله دکتری، تبریز: دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۹۶.

[22] S. K. V.S. Balaji, "Densification and microstructural studies of titanium-boron carbide (B<sub>4</sub>C) powder mixture during spark plasma sintering," Powder Technology, 31 May 2014.

[23] L. Jia, Sh. fengLi, H. iImai, B. Chen, k. Kondoh, "Size effect of B<sub>4</sub>C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti-B<sub>4</sub>C system under a relatively low temperature," Materials Science & Engineering, 10 July 2014.

[24] L. Jia, X. Wang, B. Chen, H. Imai, S. Li, Z. Lu, K. Kondoh, "Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti-B<sub>4</sub>C system under solid-state sintering," J. Alloys Compd. 2016, 687, p. 1004–1011.

[25] 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.

[26] A. Sabahi Namini, M. Azadbeha, and M. Shahedi Asl, "Effects of in-situ formed TiB whiskers on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-B<sub>4</sub>C and Ti-TiB<sub>2</sub> composites," Scientia Iranica B (2018) 25(2), p. 762-771.

[27] A. Sabahi Namini, M. Shahedi Asl, A. Delbari, "Influence of Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical," Metals and Materials International (2019).

[28] 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. (2021) Express 8, 012001.

[29] German, R. M., Powder metallurgy science, Metal Powder Industries Federation, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A, 1984. 279.

[30] D. R. Gaskell, Introduction to The thermodynamics of Materials, Fourth Edition, New York- London, 2003.

[۳۱] م. رنجبری، م. آزادبه، ع. ص. نمینی، "نقش تقویت کننده ی برون جای B<sub>4</sub>C و درون جای TiC و TiB<sub>w</sub> در تحولات ساختاری آلیاژ مخلوط پودری " Ti-10Mo" فصل نامه علمی- پژوهشی مواد نوین، دوره ۱۳، شماره ۵۰، بهمن ۱۴۰۱، صفحه ۱۹-۳۲.