

Research Paper

Fabrication of Ti Bulk amorphous alloys by mechanical alloying and plasma sintering methods and evaluation of structure and corrosion behavior

Hossein Naseri¹, Behnam Lotfi^{2*}, Zohreh Sadeghian²

1. PHD student of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2. Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 2024/08/27

Revised: 2024/09/22

Accepted: 2024/09/26

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33830.2053](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33830.2053)

Keywords:

Amorphous alloys, mechanical alloying, SPS process

Abstract

Introduction: Amorphous materials are of interest to academic and industry researchers due to their special properties. Optically and electronically they look like ordinary metals, but the absence of crystals and defects as vacancies, dislocations, or grain boundaries increase their chemical, physical and mechanical properties.

Methods: In this study, $\text{Ti}_{47}\text{-Cu}_{38}\text{-Zr}_{7.5}\text{-Fe}_{2.5}\text{-Sn}_2\text{-Si}_1\text{-Ag}_2$ and $\text{Ti}_{46}\text{-Cu}_{27.5}\text{-Zr}_{11.5}\text{-Co}_7\text{-Sn}_3\text{-Si}_1\text{-Ag}_4$ (%at) Amorphous alloys were produced by the mechanical alloying (MA) process and spark plasma sintering (SPS) technique, and their structure and corrosion behavior were evaluated. In order to study phase evolutions, evaluate the thermal stability and microstructure of the powder and compacted samples, XRD, DSC and FE-SEM were used, respectively. Furthermore, polarization method was used to evaluate corrosion.

Findings: The results showed that 45 hours of milling can tend to amorphization of powders. $\text{Ti}_{47}\text{-Cu}_{38}\text{-Zr}_{7.5}\text{-Fe}_{2.5}\text{-Sn}_2\text{-Si}_1\text{-Ag}_2$ and $\text{Ti}_{46}\text{-Cu}_{27.5}\text{-Zr}_{11.5}\text{-Co}_7\text{-Sn}_3\text{-Si}_1\text{-Ag}_4$ (%at) amorphous powders were compacted by plasma sintering process at 300 and 420 °C under 180 Mpa uniaxial pressure. The evaluation of the compacted samples showed that the samples sintered at 300°C temperature under 180 MPa retained their amorphous state. Additionally, investigation of corrosion behavior revealed that the amorphous TiCuZrSnSiAgFe alloy exhibited better corrosion resistance in the body simulation solution in comparison with TiCuZrSnSiAgCo and conventional Ti6Al4V alloys.

Citation: Hossein Naseri, Behnam Lotfi, Zohreh Sadeghian, Fabrication of Ti Bulk amorphous alloys by mechanical alloying and plasma sintering methods and evaluation of structure and corrosion behavior, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (55): 44-56.

*Corresponding author: Behnam Lotfi

Address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Tell: +986113332793

Email: behnaml@scu.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Amorphous materials possess properties such as high strength, low elastic modulus, high corrosion resistance, and excellent soft magnetic properties compared to their crystalline counterparts. However, titanium-based amorphous alloys have gained special attention due to their low density, high specific strength, good corrosion resistance, and excellent biocompatibility. Furthermore, the combination of yield stress and strain in titanium-based amorphous materials shows potential for applications requiring high load-bearing capacity and elastic energy storage. Another significant advantage of these materials is their excellent biocompatibility and corrosion resistance in body-simulated solutions, acidic environments, and alkaline environments, making them superior to many common metallic biomaterials due to their chemical and structural homogeneity. A critical fact about titanium-based amorphous materials is the conventional high content of Ni, Be, and Pd elements for amorphous structure formation. However, the contamination with toxic elements (Ni and Be) and high cost of Pd limit their application as biomaterials. Therefore, development of Ni, Be, and Pd free titanium-based amorphous alloys with high strength, good corrosion behavior, and biocompatibility, is of great importance for biomedical applications. In this study, two types of amorphous alloys, $\text{Ti}_{47}\text{-Cu}_{38}\text{-Zr}_{7.5}\text{-Fe}_{2.5}\text{-Sn}_2\text{-Si}_1\text{-Ag}_2$ and $\text{Ti}_{46}\text{-Cu}_{27.5}\text{-Zr}_{11.5}\text{-Co}_7\text{-Sn}_3\text{-Si}_1\text{-Ag}_4$ (%at), were synthesized by mechanical alloying of elemental powder mixtures. In these alloys, Co and Fe elements were substituted for Ni, Be, and Pd elements to reduce toxicity. Mechanically alloyed powders were spark plasma sintered in order to attain amorphous bulk samples. Microstructure and corrosion properties of sintered samples were studied.

Findings and Discussion

$\text{Ti}_{47}\text{-Cu}_{38}\text{-Zr}_{7.5}\text{-Fe}_{2.5}\text{-Sn}_2\text{-Si}_1\text{-Ag}_2$ and $\text{Ti}_{46}\text{-Cu}_{27.5}\text{-Zr}_{11.5}\text{-Co}_7\text{-Sn}_3\text{-Si}_1\text{-Ag}_4$ (%at) amorphous alloy powder were synthesized by mechanical alloying (MA) process and compacted by spark plasma sintering (SPS). The milling operation was carried out at a rotation speed of 700 rpm for 50 hours, with the process being paused every 2 hours for 10 minutes to prevent the powder from overheating. XRD, DSC, and FE-SEM were used to identify phase evolution, evaluate the thermal stability and characterize microstructure of powders and sintered samples. Spark plasma sintering was performed at 300°C and 420°C under uniaxial pressure of 180 MPa in a vacuum chamber with 10^{-3} mbar pressure.

The initial TiCuZrSnSiAgFe and TiCuZrSnSiAgCo powder mixtures, displayed peaks corresponding to the constituent elements before MA process. After 15 hours of the MA process, peaks related to most elements were no longer detectable in the X-ray diffraction pattern. However, in the XRD pattern of Co containing powder small peaks corresponding to Cu and Ti solid solutions can be differentiated from the halo. With increasing the milling time to 45 hours, the XRD patterns of both powder compositions displayed only the typical broad halo of amorphous alloys. As can be seen in SEM images, the powders exhibited an almost spherical shape with a relatively smooth surface. The average size of iron-containing powder particles was larger than that of cobalt-containing powder particles. The advantage of spherical powder particles produced by the MA process is the improved fluidity of the powders during processing, which facilitates filling the mold during sintering process and reduces the formation of porosity. According to the DSC diagram, the crystallization onset temperature for TiCuZrSnSiAgFe and TiCuZrSnSiAgCo alloys was found to be 487 and 490°C, respectively. Therefore, the maximum temperature for the SPS sintering operation was set at 420°C to prevent crystallization. In the X-ray diffraction patterns of samples sintered at 420°C, peaks related to crystal planes appeared. However, in the XRD patterns of the samples sintered at 300°C, amorphous halo remained near 40 degrees, and crystalline peaks were not detected. Therefore, it can be concluded that the samples sintered by SPS method may be

completely amorphous or have minimal amounts of tiny crystals undetectable by X-ray diffraction method. According to the results obtained from density measurements by Archimedes' method, with increasing the applied temperature density of the sintered samples increased and the porosity decreased. Furthermore, TiCuZrSnSiAgFe-300 sample exhibited a corrosion current of about 64.57 nA, indicating better corrosion resistance compared to TiCuZrSnSiAgCo-300 sample and conventional Ti6Al4V alloy.

Conclusion

In this research, $\text{Ti}_{47}\text{-Cu}_{38}\text{-Zr}_{7.5}\text{-Fe}_{2.5}\text{-Sn}_2\text{-Si}_1\text{-Ag}_2$ and $\text{Ti}_{46}\text{-Cu}_{27.5}\text{-Zr}_{11.5}\text{-Co}_7\text{-Sn}_3\text{-Si}_1\text{-Ag}_4$ (%at) amorphous alloys were synthesized by 45 hours of mechanical alloying. The crystallization onset temperatures for TiCuZrSnSiAgFe-300 and TiCuZrSnSiAgCo-300 alloys were determined to be 482°C and 490°C, respectively. With spark plasma sintering of the powders obtained from mechanical alloying at 300°C under 180 MPa uniaxial pressure, amorphous structure maintained in bulk samples. The results of the polarization corrosion test showed that the

amorphous TiCuZrSnSiAgFe-300 sample with a corrosion current of 64.57 μA has better corrosion resistance compared to the samples of TiCuZrSnSiAgCo-300 and Ti6Al4V alloy with a corrosion current of 145 μA and 104.54 μA , respectively.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

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

Funding

This study was financially supported by Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran under grant No. SCU.EM1401.223.

Authors' contributions

The data presented in this article is a part of Mr. H. Naseri's PhD final project under supervision of Dr. B. Lotfi and Dr. Z. Sadeghian.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

ساخت آلیاژهای آمورف حجیم بر پایه تیتانیوم به روش آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی پلاسمایی و بررسی ساختار و رفتار خوردگی

حسین ناصری^۱، بهنام لطفی^{۲*}، زهره صادقیان^۲

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲. دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

مقدمه: مواد آمورف به دلیل خواص ویژه مورد توجه محققان دانشگاهی و صنعت می‌باشند. این مواد از نظر الکترونیکی و نوری مانند فلزات معمولی هستند، اما عدم وجود بلور ها و عیوب مانند جای خالی، جابجایی و مرز دانه‌ها باعث افزایش خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی در آنها شده است.

روش: در این پژوهش آلیاژهای آمورف $Ti_{46}-Cu_{38}-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn_2-Si_1-Ag_2$ و $Ti_{47}-Cu_{38}-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn_2-Si_1-Ag_2$ (درصد اتمی) به روش آلیاژسازی مکانیکی و فرایند تفجوشی پلاسمایی ساخته شد و ساختار و مقاومت خوردگی آنها ارزیابی گردید. به منظور بررسی دگرگونی فازها، ارزیابی پایداری حرارتی و ریزساختار پودر و نمونه‌های متراکم شده به ترتیب از XRD، DSC و FE-SEM و جهت ارزیابی خوردگی از روش پلاریزاسیون استفاده شد.

یافته‌ها: زمان آسیاکاری مناسب برای حصول ساختار آمورف در پودر آلیاژهای ذکر شده ۴۵ ساعت است. پودرهای حاصل دارای شکل تقریباً کروی با سطح نسبتاً هموار بوده و متوسط اندازه ذرات پودر حاوی آهن بیشتر از اندازه ذرات پودر حاوی کبالت می‌باشد. پودر آلیاژهای آمورف $Ti_{47}-Cu_{38}-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn_2-Si_1-Ag_2$ و $Ti_{46}-Cu_{38}-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn_2-Si_1-Ag_2$ (درصد اتمی) به وسیله فرایند تفجوشی پلاسمایی در دماهای ۳۰۰ و ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۸۰ مگاپاسکال متراکم شدند. در حالیکه نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد مقداری ساختار بلوری در الگوی پراش از خود نشان داد، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار آمورف در قطعات حاصل حفظ شد.

نتیجه‌گیری: با تفجوشی پلاسمایی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۸۰ مگاپاسکال، ساختار آمورف در نمونه‌های تفجوشی شده حفظ شد. آلیاژ $TiCuZrSnSiAgFe$ مقاومت به خوردگی بهتری در محلول شبیه‌سازی بدن نسبت به آلیاژ $TiCuZrSnSiAgCo$ و آلیاژ مرسوم $Ti6Al4V$ نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۰۶

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۰۵

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



DOI:

10.30495/jnm.2024.33830.2053

واژه‌های کلیدی:

آلیاژهای آمورف، آلیاژسازی مکانیکی، فرایند SPS

* نویسنده مسئول: بهنام لطفی

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تلفن: 06113332739

پست الکترونیکی: behnaml@scu.ac.ir

مقدمه

مواد آمورف به دلیل دارا بودن ساختار اتمی بی‌نظم (نظم اتمی کوتاه دامنه) دارای خصوصیات از قبیل استحکام زیاد، مدول الاستیک کم، مقاومت در برابر خوردگی و خواص مغناطیسی نرم عالی در مقایسه با آلیاژهای بلوری با ترکیب مشابه هستند (۱). در این بین مواد آمورف توسعه یافته بر پایه تیتانیوم به دلیل چگالی کم، استحکام ویژه زیاد، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری عالی به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین ترکیب تنش تسلیم و کرنش در مواد آمورف بر پایه تیتانیوم، پتانسیلی را برای کاربردهای نیازمند تحمل بار بالا و ذخیره انرژی الاستیک، نشان می‌دهد. یکی دیگر از مزایای ویژه این مواد، زیست سازگاری عالی و خواص مقاومت به خوردگی آنها در محلول‌های شبیه‌سازی بدن انسان، محیط اسیدی و قلیایی در مقایسه با بسیاری از بیومواد فلزی رایج به دلیل ترکیب شیمیایی و ساختاری همگن آنها است (۲-۴). تا به امروز، مواد آمورف بر پایه تیتانیوم در چندین سیستم آلیاژی توسعه یافته‌اند (۵-۱۳). اکبری و همکاران (۵)، به ارزیابی تاثیر افزودن مولیبدن بر آمورف شدن نیکل در ضمن آلیاژسازی مکانیکی پرداختند. آنها نشان دادند که با افزودن ۳۵ درصد وزنی مولیبدن آمورف شدن در نیکل اتفاق افتاد. هوانگ و همکاران (۶)، آمورف شدن سیستم‌های آلیاژی $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{20}Al_{10}$ ، $Ti_{55}Cu_{17.5}Ni_{17.5}Al_{10}$ و $Ti_{60}Cu_{15}Ni_{15}Al_{10}$ توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی (MA) ^۱ را به ترتیب بعد از ۳۰، ۲۰ و ۱۵ ساعت گزارش دادند. ژو و همکاران (۷)، آمورف شدن کامل سیستم آلیاژی را بعد از ۷۰ ساعت به وسیله فرایند آلیاژسازی مکانیکی را نشان دادند. همچنین آزمون DSC نشان داد که با افزایش نرخ حرارتی دهی از ۱۰ تا ۴۰ کلوین بر دقیقه دامنه مذاب فوق تبرید شده آلیاژ آمورف از ۹۳ تا ۱۱۰ کلوین افزایش یافت. یوینگ و همکاران (۸)، نشان دادند که مدت زمان لازم برای آمورف شدن کامل سیستم‌های آلیاژی $Ti_{50}Al_{46.8}Zr_3Y_{0.2}$ ، $Ti_{50}Al_{46.4}Zr_3B_{0.6}$ و $Ti_{50}Al_{46.2}Zr_3B_{0.6}Y_{0.2}$ توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی به ترتیب ۳۵، ۳۰ و ۳۰ ساعت می‌باشد. هانا و همکاران (۹)، یک شیشه فلز بر پایه تیتانیوم حاوی گوگرد را به وسیله فرایند تولید افزایشی تولید کردند. این سیستم ($Ti_{60}Zr_{15}Cu_{17}S_8$) یک ترکیب امیدوارکننده برای کاربردهای پزشکی است زیرا با وجود عدم بکارگیری عناصر آلیاژی با خاصیت سمیت بالا مانند Ni و Be، از مقاومت به خوردگی بالایی برخوردار می‌باشد. پنگ و همکاران (۱۰)، شیشه فلزی بالک متخلخل با ترکیب Ti-Zr-Cu-Pd-Sn که دارای خواص مکانیکی مانند استخوان بود، را با استفاده از پودر اتمیزه‌گازی و فرایند تفجوشی پلاسمایی تولید کردند. نتایج نشان داد که این شیشه فلز، پتانسیل قابل توجهی را برای استفاده به عنوان مواد زیستی ارتوپدی ارائه می‌دهد. کان و همکاران (۱۱)، به منظور بهبود انعطاف‌پذیری آلیاژ آمورف Ti-Zr-Cu-Pd-Sn کامپوزیت MG-Fe را در ضمن عملیات تفجوش پلاسمایی اضافه کردند. این طراحی خلاقانه رفتار تغییر شکل تحت آزمون فشار، انعطاف‌پذیری و نرخ رشد استخوان را بهبود بخشید. زی و همکاران (۱۲)، آلیاژ آمورف بالک متخلخل بر پایه تیتانیوم بدون Ni و

Be با قطر بیش از ۱۵ میلی متر را با استفاده از پودرهای اتمیزه‌گازی و فرایند تفجوشی پلاسمایی تولید کردند. ارزیابی نتایج رفتار خوردگی و آزمون‌های زیست‌سازگاری نشان داد که آلیاژ آمورف تولید شده، یک جایگزین پیشرفته برای کاربردهای بالینی تحت شرایط تحمل بار مانند ایمپلنت‌های جراحی باز می‌باشد. چن و همکاران (۱۳)، به ارزیابی تاثیر میزان عناصر Ni و Cu بر ویسکوزیته، تغییر شکل پلاستیکی و سختی شیشه فلز پایه تیتانیوم بالک پرداختند. نتایج نشان داد که افزایش عناصر آلیاژی Ni و Cu موجب کاهش ویسکوزیته، بهبود تغییر شکل پلاستیکی و افزایش سختی شد. اما نکته حائز اهمیت درباره مواد آمورف بر پایه تیتانیوم حضور مقادیر بالای عناصر Ni، Be و Pd برای شکل‌گیری مواد آمورف می‌باشد. با این حال، آزاد شدن عناصر سمی (Ni و Be) و هزینه بالای آلیاژ پالادیم‌دار، کاربرد این مواد را به عنوان مواد زیست پزشکی محدود کرده است. لذا، توسعه مواد آمورف بر پایه تیتانیوم با استحکام بالا، رفتار خوردگی خوب و زیست سازگار، بدون عناصر Ni، Be و Pd به منظور کاربردهای زیست پزشکی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد (۱۴). در این مطالعه، دو آلیاژ آمورف $Ti_{47}Cu_{38}$ و $Ti_{46}Cu_{27.5}Zr_{11.5}Co_7Sn_3$ و $Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ (درصد اتمی) مورد ارزیابی قرار گرفته است. از نظر ترکیبی، عناصر Fe و Co در این آلیاژها جایگزین عناصر Ni، Be و Pd شده است. طبق دیدگاه وانگ و همکاران (۱۵)، ثابت‌های الاستیک آلیاژهای آمورف موجود، وابستگی تقریبی با میانگین وزنی ثابت‌های الاستیک برای عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژهای آمورف دارد. با توجه به اینکه مدول الاستیک Fe و Co به ترتیب برابر ۱۷۰ و ۲۰۹ گیگا پاسکال است که بالاتر از مدول الاستیک تیتانیوم (۱۱۶ گیگا پاسکال) می‌باشد، لذا انتظار می‌رود که استحکام تسلیم آلیاژ آمورف بر پایه تیتانیوم با افزودن Fe و Co بهبود یابد. اعتقاد بر این است که ترکیب قابلیت شیشه‌ای شدن خوب، استحکام تسلیم بالا و مقاومت در برابر خوردگی مناسب، این دو نوع آلیاژهای آمورف را برای کاربردهای زیست پزشکی امیدوار می‌کند.

با توجه به اینکه آلیاژهای آمورف بالک بر پایه تیتانیوم غالباً توسط فرایند ذوب تحت خلاء (VAR) ^۲ یا پودرهای اتمیزه‌گازی و متراکم‌سازی با فرایند تفجوشی پلاسمایی تولید شده است. لذا هدف از این پژوهش، تولید آلیاژ آمورف حجیم بر پایه تیتانیوم توسط فرایندهای آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی پلاسمایی می‌باشد. آلیاژهای $TiCuZrSnSiAgFe$ و $TiCuZrSnSiAgCo$ با هدف تولید آلیاژهای آمورف بر پایه تیتانیوم بدون عناصر سمیت‌زای قوی مانند Be و Ni انتخاب شدند. برای این منظور عناصر Fe و Co در این آلیاژها جایگزین عناصر Ni، Be و Pd شده است. ابتدا ترکیب عنصری پودر آلیاژهای ذکر شده تحت آلیاژسازی مکانیکی (MA) تا ۴۵ ساعت قرار گرفتند. پودر حاصل از ۴۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی با فرایند

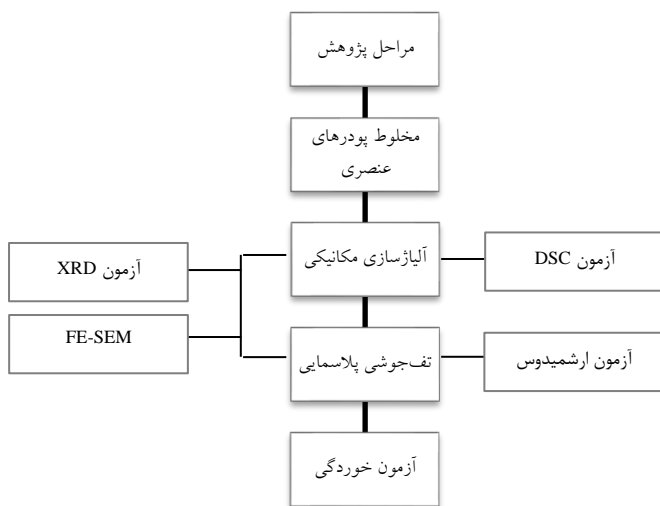
^۱- Mechanical alloying (MA)

^۲- Vacuum arc remelting (VAR)

شد. نمونه‌های مورد آزمون، Ag/AgCl و پلاتین به ترتیب به عنوان الکترود کار، مرجع و الکترود کمکی استفاده شدند. محنتی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۰.۱ ولت بر ثانیه از -۵۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌ولت پس از غوطه‌ور شدن نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه، زمانی که پتانسیل‌های مدار باز تقریباً ثابت شد اندازه‌گیری گردید. شمای کلی از مراحل تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- انواع نمونه‌های تولید شده با روش تفجوش پلاسمایی

نام نمونه	دما (درجه سانتی‌گراد)	فشار (مگاپاسکال)
TiCuZrSnSiAgFe-300	۳۰۰	۱۸۰
TiCuZrSnSiAgCo-300	۳۰۰	۱۸۰
TiCuZrSnSiAgFe-420	۴۰۰	۱۸۰
TiCuZrSnSiAgCo-420	۴۰۰	۱۸۰



شکل ۱- شمای کلی از مراحل تحقیق

نتایج و بحث

شکل ۲ الگوهای XRD پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده را در زمان‌های آسیاکاری متفاوت نشان می‌دهد. مخلوط اولیه پودرهای TiCuZrSnSiAgCo و TiCuZrSnSiAgFe پیش از فرایند آسیاکاری پیک‌های عناصر تشکیل دهنده را نشان می‌دهد. پس از آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت پیک عناصر تشکیل دهنده غالباً در الگوی پراش پرتو ایکس قابل تشخیص نیست. در فرایند آلیاژسازی مکانیکی تغییر شکل پلاستیک شدید ذرات پودر و افزایش چگالی عیوب منجر به کاهش اندازه دانه‌ها و القای کرنش در شبکه بلوری می‌شود و در

تفجوشی پلاسمایی (SPS)^۱ متراکم‌سازی شد. ساختار بلوری، ریزساختار، پایداری حرارتی پودرهای حاصل از آلیاژسازی مکانیکی و همچنین ساختار، ریزساختار و رفتار خوردگی نمونه تفجوشی پلاسمایی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پودر آلیاژهای Ti₄₇-Cu₃₈-Zr_{7.5}-Sn₂-Si₁-Ag₂-Fe_{2.5} و Ti₄₆-Cu_{27.5}-Zr_{11.5}-Sn₃-Si₁-Ag₄-Co₇ (درصد اتمی) با فرایند آلیاژسازی مکانیکی (MA) تولید و سپس با تفجوشی پلاسمایی (SPS) متراکم شدند. ابتدا پودرهای عناصر تشکیل دهنده هر کدام از آلیاژهای مذکور با خلوص بالا ۹۹.۹٪ به طور دقیق وزن شده و مخلوط شدند. از آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای با گلوله‌های فولادی سخت شده برای آلیاژسازی مکانیکی پودرها استفاده شد. مخلوط پودرها و گلوله‌های فولادی سخت شده در محفظه‌های فولادی پرکروم با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۶ قرار داده شد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن پودرها آلیاژسازی مکانیکی تحت گاز آرگون انجام شد. عملیات آسیاکاری با سرعت چرخش ۷۰۰ دور بر دقیقه تا ۴۵ ساعت انجام شد. فرایند آسیاکاری بعد هر ۲ ساعت به مدت ۱۰ دقیقه متوقف می‌شد تا از گرم شدن پودر جلوگیری شود. به منظور شناسایی فازهای مختلف و بررسی ساختار پودرهای حاصل از آلیاژسازی مکانیکی و قطعات تفجوشی شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده و آزمون‌ها در محدوده ۲۰ تا ۹۰ درجه انجام شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) برای ارزیابی مورفولوژی و ریزساختار پودر و نمونه‌های متراکم استفاده شد. آنالیز حرارتی با استفاده از کالری سنج اسکن افتراقی (DSC) مدل Netzsch STA 409 به منظور تعیین دمای تبلور و دمای انتقال شیشه‌ای از دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. تفجوشی پودرها با استفاده از دستگاه SPS-515 Sumitomo Coal Mining در قالبی از جنس اینکونل با قطر ۲۰ میلی‌متر انجام شد. دمای تفجوشی توسط یک ترموکوپل نوع K در لبه قالب اینکونل اندازه‌گیری شد. تفجوشی پلاسمایی در دماهای ۳۰۰ و ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار ۱۸۰ مگاپاسکال و در محفظه‌ای با خلا ۱۰^{-۳} میلی‌بار انجام شد. نمونه‌های تولید شده به روش تفجوش پلاسمایی به همراه پارامترهای ثابت و متغییر در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور ارزیابی درصد تخلخل و چگالی نمونه‌های تولید شده از روش ارشمیدوس استفاده گردید. بررسی مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط یک سیستم سه الکترودی معمولی در محلول‌های شبیه‌سازی بدن هانک^۲ و در دمای اتاق انجام

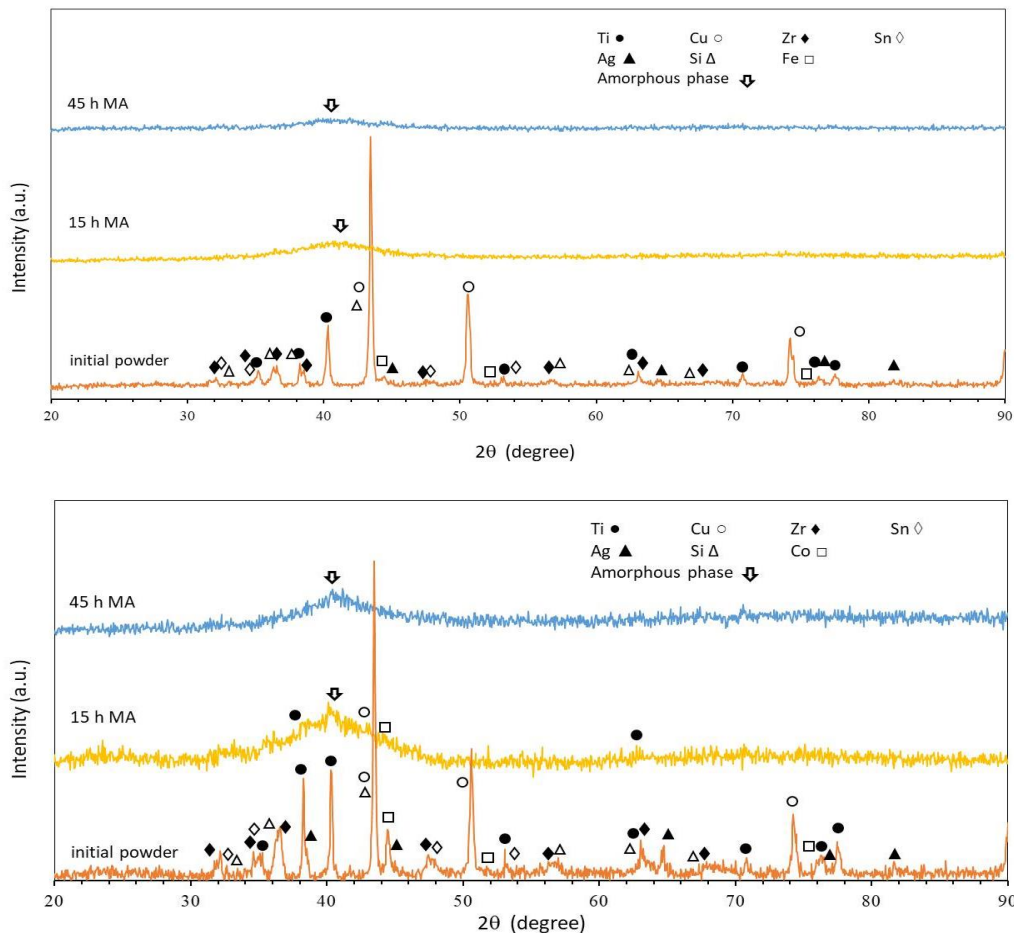
²- Hank

¹- Spark Plasma Sintering (SPS)

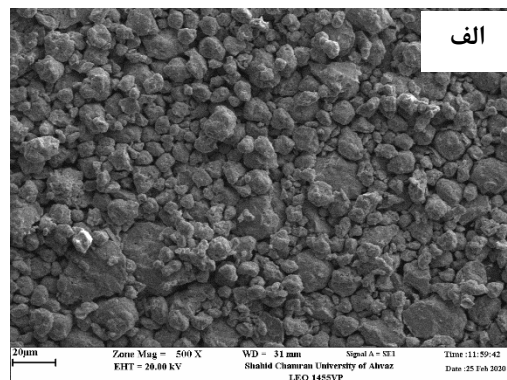
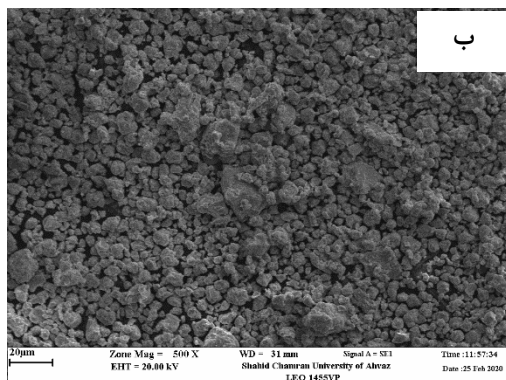
شبکه بلوری دچار ناپایداری شده و به این ترتیب با افزایش تغییرات موضعی عدد همسایگی اتمها فاز آمورف پایدار می‌شود (۱۷، ۱۸). از آنجا که افزایش زمان آسیاکاری باعث آلودگی بیشتر ناشی از گلوله‌ها و دیواره محفظه آسیاب می‌شود، زمان ۴۵ ساعت برای آسیاکاری پودرهای TiCuZrSnSiAgCo و TiCuZrSnSiAgFe به منظور حصول پودر آمورف در نظر گرفته شد.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی پودرهای آسیاکاری شده به مدت ۴۵ ساعت را نشان می‌دهد. پودرهای حاصل دارای شکل تقریباً کروی با سطح نسبتاً هموار بوده و متوسط اندازه ذرات پودر حاوی آهن بیشتر از اندازه ذرات پودر حاوی کبالت به نظر می‌رسد. محدوده اندازه ذرات پودر حاوی آهن بین ۳ تا کلی از مراحل میکرون اندازه‌گیری شد. یکی از مزایای کروی بودن ذرات پودر تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی سیالیت بهتر پودرها هنگام فرآوری است، که این امر پر شدن یکنواخت قالب در فرایند تفجوشی پلاسمایی را تسهیل کرده و تشکیل تخلخل را کاهش می‌دهد (۱۶).

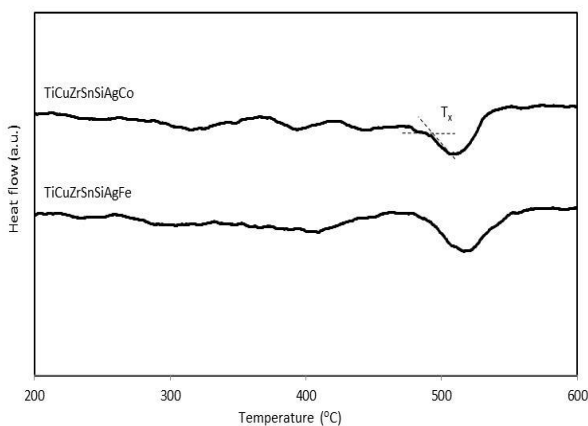
نتیجه شدت پیک‌های صفحات بلوری کاهش یافته و پهنای آنها زیاد می‌شود. به‌علاوه با ادامه فرایند آلیاژسازی مکانیکی انحلال تدریجی عناصر آلیاژی در یکدیگر و تشکیل محلول جامد اتفاق می‌افتد (۱۶). پس از آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت پیک‌های بسیار کوچک مربوط به محلول جامد برخی عناصر مانند تیتانیوم و مس همچنان در الگوی پراش پرتو ایکس پودر حاوی کبالت مشاهده می‌شود، هرچند در پودر حاوی آهن تنها یک پیک پهن در زاویه ۴۱ درجه قابل تشخیص است. اما با افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۵ ساعت الگوی پراش هر دو ترکیب پودر تنها هاله گسترده که در آلیاژهای آمورف مورد انتظار است، نشان می‌دهد. حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودرهای فلزی بر اثر تغییر شکل پلاستیک شدید ناشی از برخورد با گلوله‌ها و با افزایش عیوب بلوری و مرزهای دانه، ضریب نفوذ افزایش یافته و امکان انحلال در یکدیگر عناصر و تشکیل محلول جامد فراهم می‌شود، ضمن اینکه حد حلالت در آلیاژها معمولاً افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های پیشین با استفاده از فرایند آلیاژسازی مکانیکی با افزایش چگالی عیوب بلوری و در نتیجه زیاد شدن کرنش شبکه بلوری بیش از یک مقدار بحرانی



شکل ۲- الگوهای XRD از پودرهای حاصل از آلیاژسازی مکانیکی (الف) TiCuZrSnSiAgFe و (ب) TiCuZrSnSiAgCo



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پودرهای حاصل از ۴۵ ساعت آسیابکاری
 الف) $TiCuZrSnSiAgFe$ و ب) $TiCuZrSnSiAgCo$



شکل ۴- نمودار آنالیز حرارتی افتراقی پودرهای آمورف
 حاصل از آلیاژسازی مکانیکی

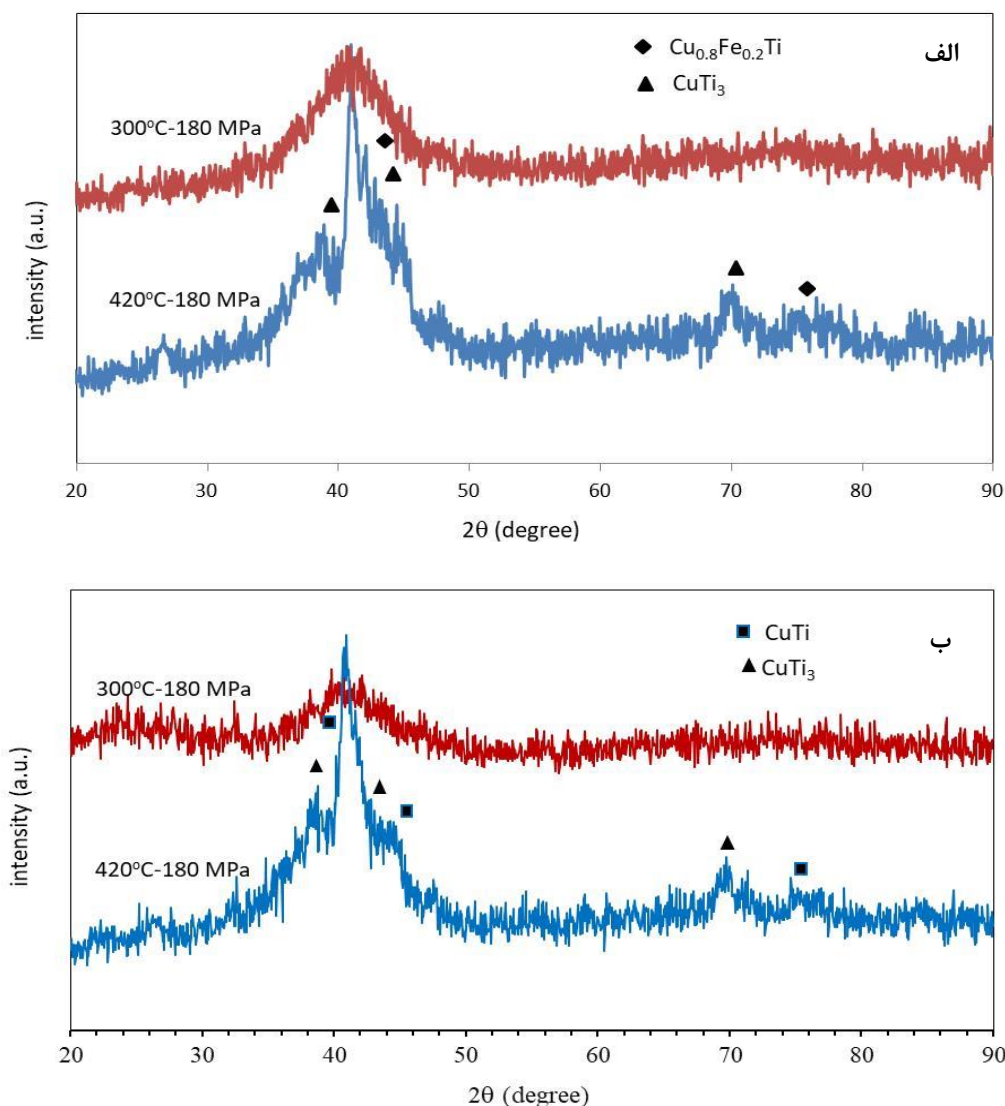
پودرهای آمورف $TiCuZrSnSiAgCo$ و $TiCuZrSnSiAgFe$ تحت فشار ۱۸۰ در دو دمای ۳۰۰ و ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد تف‌جوشی پلاسمایی (SPS) شد. الگوهای XRD نمونه‌های تف‌جوشی شده در شکل ۵ نشان داده شده است. در الگوهای پراش پرتو ایکس از نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های مربوط به صفحات بلوری ظاهر شد. در نمونه- $TiCuZrSnSiAgFe$ 420 پیک‌های مربوط به دو ترکیب بین فلزی $Cu_{0.8}Fe_{0.2}Ti$ و Ti_3Cu متناظر با کارت‌های JCPDS pdf با شماره‌های ۱۵۶۱-۰۰۴۸ و ۰۰۷-۰۱۰۹-۰۰ تشخیص داده شد. نمونه $TiCuZrSnSiAgCo$ -420 علاوه بر Ti_3Cu شامل ترکیب بین فلزی $TiCu$ مطابق با کارت JCPDS pdf با شماره ۰۰۷-۰۱۱۳-۰۰ می‌باشد. با توجه به دمای تبلور اندازه‌گیری شده از آزمون آنالیز حرارتی تشکیل فازهای بلوری را می‌توان ناشی از عدم کنترل دقیق دما

شکل ۴ نمودار DSC مربوط به آنالیز حرارتی پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده را نشان می‌دهد. دمای شروع تبلور (T_x) همانطور که در شکل نشان داده شده است از تقاطع مماس‌ها در محل تغییر شیب تعیین می‌شود و در نمودار حاصل از آنالیز حرارتی برای آلیاژهای $TiCuZrSnSiAgCo$ و $TiCuZrSnSiAgFe$ به ترتیب ۴۸۷ و ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. دمای شروع شیشه‌ای شدن (T_g) در یک قله کوچک گرم‌گیر پیش از رویداد گرم‌مازا مشاهده می‌شود و از تقاطع مماس بر منحنی پایه با مماس در شیب منحنی به دست می‌آید. محدوده دمایی بین دمای شیشه‌ای شدن (T_g) و بلوریزاسیون (T_x) که نشان دهنده ناحیه مذاب فوق‌تبرید شده است، در نمودار DSC به سرعت گرمایش بستگی دارد و بنا به گزارش‌های پیشین در سرعت‌های گرمایش مانند ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به قدری نزدیک است که معمولاً پیک گرم‌گیر پیش از تبلور قابل تشخیص نمی‌باشد. به هر حال غالباً در مواد آمورف تولید شده با آلیاژسازی مکانیکی پیک گرم‌گیر واضح پیش از بلوریزاسیون مشاهده نمی‌شود (۱۹). در نمودار شکل ۴ دمای شروع شیشه‌ای شدن برای آلیاژهای $TiCuZrSnSiAgFe$ و $TiCuZrSnSiAgCo$ ، ۴۸۲ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بنابراین حداکثر دمای عملیات تف‌جوشی به روش SPS ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد تا از عدم تبلور پودر اطمینان حاصل شود.

در درصد تخلخل و چگالی نمونه‌ها با دمای اعمالی در زمان تفجوشی پلاسمایی نشان می‌دهد که دمای اعمالی علاوه بر اثرگذاری بر فرآیند آمورف شدن، تأثیر زیادی بر تخلخل نمونه‌های تفجوشی دارد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های $\text{TiCuZrSnSiAgCo-300}$ و $\text{TiCuZrSnSiAgFe-300}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. می‌توان دریافت که در سطح نمونه‌ها تخلخل‌هایی وجود دارد. طبق مطالعات پیشین وجود منافذ در سطح نمونه می‌تواند به جذب، تکثیر و تمایز سلول‌های استخوانی در بحث زیست‌سازی کمک کند. همچنین می‌تواند به طور موثر مدول یانگ مواد را کاهش دهد، تنش خارجی را مهار کند و ارتعاش را جذب و حذف نماید (۴).

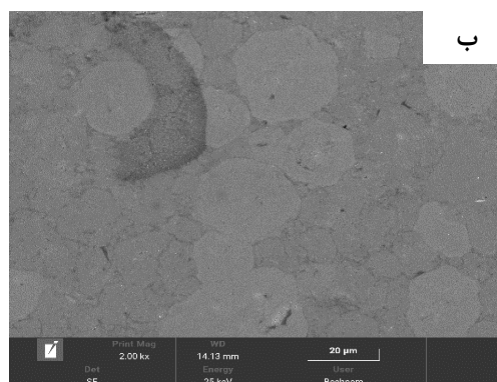
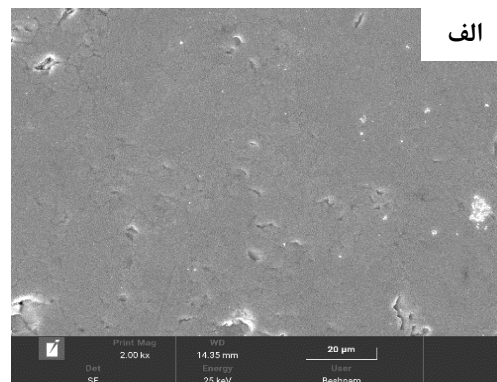
و نوسان احتمالی دما در تجهیزات تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای دانست. در الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های آمورف نزدیک به ۴۰ درجه همچنان باقی مانده و پیک‌های صفحات بلوری مشهود نیست. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های تفجوشی شده با روش SPS ممکن است کاملاً آمورف باشند یا دارای مقادیر بسیار کمی بلورهای ریز غیر قابل شناسایی با پرتو ایکس باشند.

جهت بررسی میزان متراکم شدن نمونه‌های تفجوشی شده از روش ارشمیدوس برای اندازه‌گیری چگالی استفاده گردید. چگالی و تخلخل به دست آمده برای نمونه‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول می‌توان گفت که با افزایش



شکل ۵- الگوهای XRD به دست آمده از نمونه‌های متراکم‌سازی شده به روش تفجوش پلاسمایی با نرخ دمایی

داده شده است. نتایج حاصل از آزمون خوردگی شامل جریان خوردگی (I_{corr}) محاسبه شده با استفاده از روش برون‌یابی خط تافل و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نیز در جدول ۳ ارائه شده است. نمونه TiCuZrSnSiAgFe-300 جریان خوردگی در حدود ۶۴.۵۷ μA را نشان می‌دهد که در مقایسه با نمونه TiCuZrSnSiAgCo-300 و آلیاژ Ti6Al4V از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار می‌باشد. محتوای بالای Ti و Zr و ماهیت تک‌فازی همگن آلیاژ شیشه‌ای بر پایه Ti می‌تواند منجر به تشکیل فیلم غیرفعال یکنواخت روی سطح آلیاژ شده و مسئول افزایش مقاومت در برابر خوردگی باشد (۴). با توجه به اینکه مواد با مقاومت به خوردگی بالا معمولاً جریان خوردگی کمتر و پتانسیل خوردگی بالاتری را نشان می‌دهند، لذا آلیاژهای آمورف به داشتن مقاومت در برابر خوردگی عالی، مربوط به عدم وجود مرزهای دانه و عیوب، که به عنوان مکان‌های ترجیحی برای خوردگی عمل می‌کنند، شناخته شده‌اند (۲۰). بنابراین، مقاومت به خوردگی کم‌تر در نمونه TiCuZrSnSiAgCo-300 را می‌توان به چگالی پایین ناشی از تشکیل منافذ و تبلور جزئی (شکل‌گیری فازهای بلوری بسیار ریز) در سطح مشترک ذرات پودر تف جوشی شده نسبت داد. این موضوع می‌تواند بر روی فیلم محافظ موثر بوده و یکنواختی آن بر روی سطح نمونه‌ها را کاهش دهد.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های تولید شده با روش تف‌جوش پلاسمایی (الف) TiCuZrSnSiAgFe-300 و (ب) TiCuZrSnSiAgCo-300

جدول ۲- چگالی و درصد تخلخل نمونه‌های تولید شده به روش تف‌جوش پلاسمایی

نمونه	چگالی (g/cm ³)	تخلخل (%)
TiCuZrSnSiAgFe-300	۵.۹۸۲	۱۰
TiCuZrSnSiAgCo-300	۶.۰۱۱	۹
TiCuZrSnSiAgFe-420	۶.۲۳۸	۵
TiCuZrSnSiAgCo-420	۶.۲۷۱	۵

مقاومت به خوردگی یکی از مشخصه‌های مورد توجه در شیشه فلزات و آلیاژهای آمورف است و به ویژه در کاربرد این مواد برای ایمپلنت‌های فلزی بسیار مهم است. در محیط تهاجمی بدن، خوردگی مواد فلزی و آزاد شدن یون‌های فلزی عوامل مهمی هستند که می‌توانند بر یکپارچگی مکانیکی و زیست سازگاری تأثیر منفی گذاشته و موجب ایجاد التهاب در سلول‌های مجاور ایمپلنت شوند (۳، ۱۰). منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های TiCuZrSnSiAgFe-300 و آلیاژ Ti6Al4V در شکل ۷ نشان

جدول ۳- نتایج آزمون خوردگی پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف در محلول هانک

نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	جریان خوردگی (μA)	نرخ خوردگی (mpy)
TiCuZrSnSiAgFe-300	-۸۵	۶۴.۵۷	۰.۰۰۱۲
TiCuZrSnSiAgCo-300	-۱۷۲	۱۴۵	۰.۰۰۲
Ti6Al4V	-۲۱۸	۱۰۴.۵۴	۰.۰۰۱۳۴

نتیجه‌گیری

پودر آلیاژهای آمورف Ti₄₇-Cu₃₈-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn₂-Si₁-Ag₂ و Ti₄₆-Cu_{27.5}-Zr_{11.5}-Co₇-Sn₃-Si₁-Ag₄ (درصد اتمی) عاری از عناصر با سمیت زیاد (Ni و Be) توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی تولید شد. ارزیابی پودرهای آمورف به کمک آزمون‌های XRD و SEM نشان داد، که ۴۵ ساعت آسیابکاری برای آمورف شدن آلیاژهای ذکر شده کافی است. دمای تبلور برای آلیاژهای TiCuZrSnSiAgFe-300 و TiCuZrSnSiAgCo-300 به ترتیب ۴۸۲ و ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. تف‌جوشی پودرهای حاصل از آلیاژسازی مکانیکی با روش SPS در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۸۰ مگاپاسکال منجر به حفظ ساختار آمورف شد. نتایج آزمون خوردگی پلاریزاسیون

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاقی پژوهش

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

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه شهید چمران اهواز با شماره گرنت SCU.EM1401.223 انجام شد.

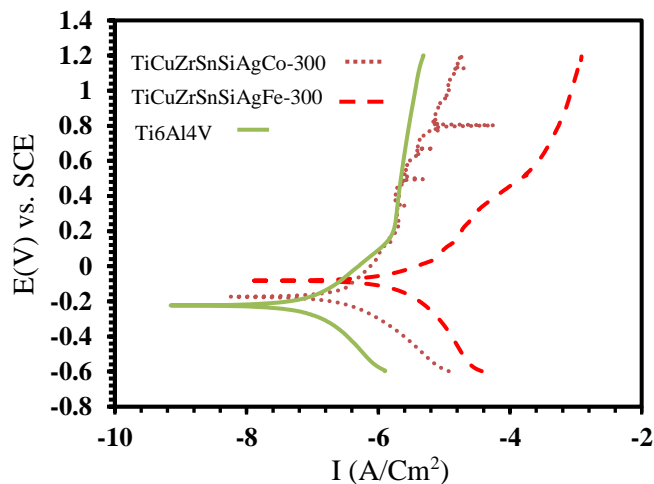
مشارکت نویسندگان

داده های ارائه شده در این مقاله بخشی از پروژه نهایی دانشجوی دکتری آقای حسین ناصری زیر نظر اینجانب دکتر بهنام لطفی و خانم دکتر زهره صادقیان می باشد.

تعارض منافع

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

نشان داد که نمونه آمورف TiCuZrSnSiAgFe-300 با جریان خوردگی $64.57 \mu A$ در مقایسه با نمونه های TiCuZrSnSiAgCo-300 و آلیاژ Ti6Al4V به ترتیب با جریان خوردگی $145 \mu A$ و $104.54 \mu A$ از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار می باشد.



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون از نمونه های مختلف در محلول هانک

References

- [1] M.S. El-Eskandarany, N. Ali, M. Saeed, Glass-Forming Ability and Soft Magnetic Properties of (Co₇₅Ti₂₅)_{100-x}Fe_x (x; 0–20 at.%) Systems Fabricated by SPS of Mechanically Alloyed Nanopowders, *Nanomaterials*. 10 (2020) 849. <https://doi.org/10.3390/nano10050849>.
- [2] P. Du, B. Li, J. Chen, K. Li, G. Xie, Novel Ti-based bulk metallic glass free of toxic and noble elements for bio-implant applications, *Alloys and Compounds. A*. 934 (2023) 297–303.
- [3] C. Wang, N. Hua, Z. Liao, W. Yang, S. Pang, P.K. Liaw, T. Zhang, Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag-Pd Bulk Metallic Glasses with Potential for Biomedical Applications, *Metall. Mater. Trans. A*. 52 (2021) 1559–1567. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06183-y>.
- [4] S. Pang, Y. Liu, H. Li, L. Sun, Y. Li, T. Zhang, New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications, *J. Alloys Compd.* 625 (2015) 323–327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.021>.
- [5] م. ع. اکبری، ز. صادقیان، ب. لطفی " تاثیر میزان مولیدن بر آمورف شدن نیکل با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی " فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۵، شماره ۳، بهار ۱۳۹۴، صفحه ۶۹–۷۶.
- [6] H. Nguyen, J. Kim, Y. Kwon, J. Kim, Amorphous Ti-Cu-Ni-Al alloys prepared by mechanical alloying, *J Mater Sci* 44 (2009) 2700–2704. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3354-6>
- [7] Y. Zhu, Q. Li, Y. He, G. Wang, X. Wang, A new Ti-based amorphous powder synthesized by Mechanical Alloying, *Advanced Materials Research*. 433-440 (2012) 642–645. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.433-440.642>
- [8] Y. Zhu, Y. He, Q. Li, Ti-Al-Zr-B-Y amorphous alloy powders prepared by mechanical alloying, *Advanced Materials Research*. 1095 (2015) 222–225. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1095.222>
- [9] H. schonrath, J. Wegner, M. Frey, M. A. schroer, X. Jin, M. Teresa, R. Busch, S. Kelszczynski, Novel titanium-based sulfur-containing BMG for PBF-LB/M16, 9 (2024) 601–612. <https://doi.org/10.1007/s40964-024-00668-z>.
- [10] P. Du, T. Xiang, X. Yang, G. Xie, Optimization of bioactivity and antibacterial properties of porous Ti-based bulk metallic glass through chemical treatment, *ceramic international*. 49 (2023) 13960–13971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.278>.
- [11] K. Zuo, P. Du, X. Yang, K. Li, T. Xiang, L. Zhang, G. Xie, Enhancing the bioactivity and ductility of bulk metallic glass by introducing Fe to construct semi-degradable biomaterial 49 (2024) 4162–4176. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.043>.
- [12] G. Xie, H. Kanetaka, H. Kato, W. Wang, Optimization of bioactivity and antibacterial properties of porous Ti-based bulk metallic glass through chemical treatment, *J of Mater Res and Tech*. 105 (2019) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.12.002>
- [13] M. Chen, L. Zhu, Y. Chen, S. Dai, Q. Liu, N. Xue, W. Li, J. Wang, Y. Huang, K. Yang, L. Shao, Effect of Chemical Composition on the Thermoplastic Formability and Nanoindentation of Ti-Based Bulk Metallic

Glasses. materials. 17 (2024) 1670–1676.
<https://doi.org/10.3390/ma17071699>.

[14]F. Cai, A. Blanquer, M. B. Costa, L. Schweiger, B. Sarac, A. L. Greer, J. Schroers, C. Teichert, C. Nogués, F. Spieckermann, J. Eckert, Hierarchical Surface Pattern on Ni-Free Ti-Based Bulk Metallic Glass to Control Cell Interactions, Mater. Small. 20 (2024) 875–883.
<https://doi.org/10.1002/sml.202310364>.

[15]W.H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 487–656.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.07.001>.

[16]P. Du, Z. Wu, K. Li, T. Xiang, G. Xie, Porous Ti-based bulk metallic glass orthopedic biomaterial with high strength and low Young's modulus produced by one step SPS, J. Mater. Res. Technol. 13 (2021) 251–259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.084>.

[17] R.W.C. P. Haasen, Physical Metallurgy, 4th ed., Elsevier Science, 1996.

[18]C.C. Koch, Amorphization by mechanical alloying, J. Non. Cryst. Solids. 117–118 (1990) 670–678.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90620-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90620-2)

[19]D. Janovszky, M. Sveda, A. Sycheva, F. Kristaly, F. Zámboorszky, T. Koziel, P. Bala, G. Czel, G. Kaptay, Amorphous alloys and differential scanning calorimetry (DSC), J. Therm. Anal. Calorim. 147 (2022) 7141–7157.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-11054-0>.

[20]M.R. Mahundla, W.R. Matizamhuka, A. Yamamoto, M.B. Shongwe, R. Machaka, Corrosion Behaviour of Ti–34Nb–25Zr Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering, J. Bio-Tribo-Corrosion. 6 (2020) 38.
<https://doi.org/10.1007/s40735-020-0332-7>.