

Desarrollo de películas delgadas para la protección de la corrosión de los álabes de una turbina de generación geotérmica

Jorge Morales Hernández*, Mario Mora Mancilla, Armando Contreras Arias y Jaime Camargo González

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro, s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

jmorales@cideteq.mx

Resumen

La generación de energía geotérmica como fuente primaria se caracteriza por ser un medio corrosivo y erosivo a alta temperatura. La eficiencia energética en una unidad geotérmica se afecta por los altos costos de mantenimiento y paros no programados, derivados de la salida de operación de las turbinas de vapor por problemas de corrosión-erosión. A través del desarrollo de diferentes sistemas de aleación binarios y ternarios a base de níquel (NiAl, NiCr y NiTiB) para su deposición como películas delgadas por la técnica de vaporización física (PVD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de acero inoxidable SAE 304, fue posible obtener una mayor resistencia a la corrosión, tanto en pruebas de laboratorio como en cupones testigo expuestos a la acción directa de un fluido geotérmico. Con lo anterior, se demostró que la aplicación de películas delgadas de bajo coeficiente de fricción sobre sustratos de acero inoxidable incrementan notablemente la vida útil de los componentes sometidos a la acción de un fluido geotérmico.

Palabras clave: Fluido geotérmico, resistencia a la corrosión-erosión, películas delgadas, deposición de vapor física.

Abstract

The generation of geothermal energy as a primary source is characterized as a corrosive and erosive medium at high temperature. Energy efficiency in a Geothermal Unit, is affected by the high maintenance cost and unscheduled shutdowns derived from the out of operation of the steam turbines, due to the corrosion-erosion problems. Through the development of different nickel-based binary and ternary alloy systems (NiAl, NiCr and NiTiB) for deposition as thin films by the Physical Vapor Deposition (PVD) on SAE stainless steel substrates 304, it was possible to obtain greater corrosion resistance, both in laboratory tests and in control coupons exposed to the direct action of a geothermal fluid.. It was possible to obtain a greatest resistance to corrosion-erosion in tests of laboratory as in witness coupons exposed to the direct action of a geothermal fluid. Proving that the use of thin films with low friction coefficient on stainless steel substrates, significantly increase the service life of the components subjected to the action of a geothermal fluid.

Keywords: Geothermal fluid, corrosion-erosion resistance, thin films, physical vapor deposition

Artículo arbitrado

Recibido:

22 de abril de 2019

aceptado:

30 de agosto de 2019

Introducción

La Comisión Federal de Electricidad (CFE) es una empresa del Estado mexicano encargada de la generación, transmisión, distribución y comercialización de energía eléctrica en el país. Cuenta con 177 centrales generadoras de energía, lo que equivale a 49,931.34 MW, en los que se incluye a aquellos productores independientes que por ley están autorizados para generarla.

La capacidad instalada se integra con todas las formas de generación existentes en el país: las termoeléctricas representan el 44.87% (22,404.69 MW) de la generación, en tanto las hidroeléctricas el 22.17% (11,054.90 MW); seguidas de las carboeléctricas que generan el 5.22% (2,600.00 MW) del total de la electricidad en el país, mientras que las nucleoeeléctricas contribuyen con el 2.74% (1,364.88 MW). Con menor capacidad, se encuentran las plantas geotérmicas con 1.92% (862.68 MW) de la generación total; finalmente podemos mencionar a la generación de energía Eólica con sólo 0.17% (84.88 MW). Un caso especial son los productores independientes que producen un alto porcentaje en relación con las otras formas de generación, ya que aportan el 22.91% (11,439.26 MW) de la capacidad instalada, según la misma CFE. La Figura 1 muestra la distribución de generación de electricidad en México por las diferentes fuentes de generación [1].

Las centrales geotérmicas que destacan en territorio nacional son las centrales de Cerro Prieto (Baja California), Los Azufres (Michoacán) y Los Humeros (Puebla) con una producción de 763 MW promedio. Cabe mencionar que el primer proyecto geotérmico privado del país es el Domo San Pedro, en Nayarit, como se puede ver en la Figura 2.

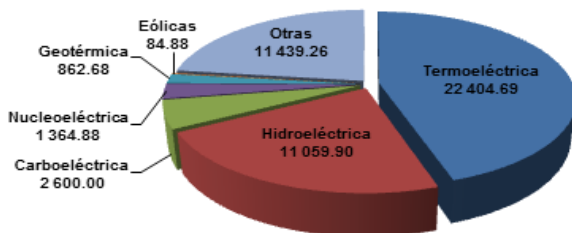


Figura 1. Esquema de la generación de energía eléctrica en México en MW [1]. Fuente: elaboración propia.

El fluido geotérmico es un medio altamente corrosivo y abrasivo, por lo que todos los componentes metálicos dentro del proceso son susceptibles a fallar por problemas de corrosión y erosión, con la subsecuente pérdida de eficiencia, paros de producción no programados y pérdidas catastróficas de alto costo.



Figura 2. Faja volcánica mexicana y principales Unidades Geotérmicas del país [1]. Fuente: elaboración propia.

Algunos álabes para la generación de energía son fabricados de acero inoxidable o superaleaciones, debido a su resistencia a la corrosión a alta temperatura; sin embargo, estos materiales han presentado problemas de desgaste, deposición de incrustaciones sólidas en las zonas de desgaste y corrosión. Por lo anterior, su ciclo de vida y la relación beneficio/costo se ven reducidos [2]. En la Figura 3 se muestra los álabes de la primera etapa de una turbina geotérmica con marcas de desgaste, deposición de incrustaciones sólidas y corrosión por picadura, como un mecanismo de falla característico por resolver.

El avance en el campo de la ciencia de los materiales ha innovado en el desarrollo de recubrimientos funcionales por diferentes técnicas de deposición en el estado sólido como lo es la vaporización física (PVD siglas en inglés). Lo anterior ha permitido mejorar la eficiencia y seguridad de componentes y equipos que se encuentran sometidos a condiciones extremas de operación (alta temperatura y presión)

como intercambiadores de calor, calderas, hornos, turbinas de generación de energía, entre otros [3].

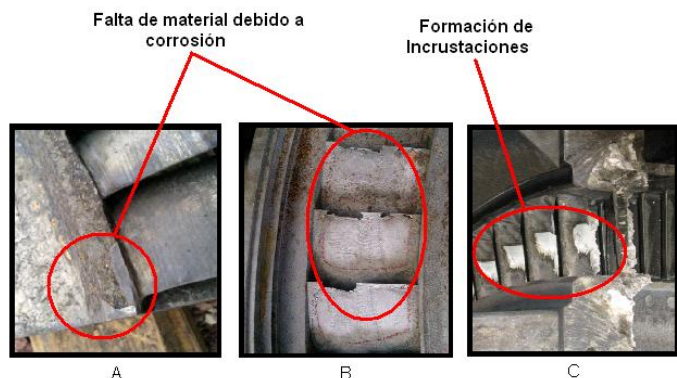


Figura 3. Álaves de la primera etapa de la turbina de vapor geotérmico, con problemas de desgaste, deposición de incrustaciones y corrosión. Fuente: elaboración propia.

El proceso de erosión catódica comúnmente llamado *Sputtering* es uno de los procesos más usados para el crecimiento de películas delgadas y recubrimientos. Éste consiste en la pulverización o erosión de un material (cátodo) mediante iones positivos provenientes de un gas noble. El proceso tiene lugar en una cámara de vacío con una presión residual del orden de 10^{-6} mbar, o más baja, para asegurar la menor cantidad de impurezas posible y prevenir la incorporación de contaminación en la película. La presión de trabajo se controla con el flujo de gas de *Sputtering* (Ar^+ , He^+) que se desee utilizar (intervalo óptimo de trabajo, 10-3mbar) [4].

La técnica de Aleación Mecánica (AM) es un proceso de molienda en seco que permite en desarrollo de aleaciones metal-cerámicas que, por medio de las técnicas convencionales de fusión y vaciado es difícil de obtener. Con esta técnica es posible la formación de boruros y nitruros metálicos de alto punto de fusión, como una ruta económica y rápida comparada con la solidificación rápida entre otras [5, 6].

El sistema ternario Ni-Ti-B ha sido poco sintetizado ya que los estudios termodinámicos muestran que a partir del eutéctico τ ($\text{Ti}_3\text{Ni}_{20}\text{B}_6$) se forman los compuestos Ni_3B , TiB_2 y TiNi_3 en la matriz de Ni. Sin embargo, su cinética de reacción es poco controlada, de tal manera que las propiedades físicas y químicas de los productos de la solidificación son

variadas y poco interesantes desde el punto de vista ingenieril [7, 8].

El compuesto TiB_2 ha sido reportado como un material de muy alta dureza y de alta estabilidad térmica; sus aplicaciones se han explorado como barrera térmica, de resistencia a la corrosión y al desgaste y por su alta dureza se ha propuesto como un material para aplicaciones en herramientas de corte [9, 10]. Estas propiedades pueden mejorarse sustancialmente, cuando se logra la síntesis de nanopartículas, en combinación con la fase TiB ; de la misma manera, se siguen explorando métodos alternativos para hacer más económica y confiable la síntesis de este material metal-cerámico, ya que, hasta el momento, es posible obtener pocos volúmenes de producción con altos costos energéticos [11, 12].

El níquel ha sido ampliamente usado por su alta resistencia a la corrosión y por su buen comportamiento mecánico a altas temperaturas cuando se encuentra aleado con Al, Cr, Mo, Mn, V, Co, Nb y B entre otros. Tal es el caso de la síntesis de aleaciones binarias en los sistemas Ni-Cr y Ni-Al y aleaciones ternarias como Ni-Ti-B, que han reportado una gran estabilidad térmica a temperaturas del orden de los 800°C [13]. Por medio de la técnica AM, diferentes sistemas binarios y ternarios metal-cerámicos a base níquel han sido sintetizados [14], para después fabricar un sólido que será usado como cátodos (blancos) en la deposición de películas delgadas resistentes a la corrosión-erosión y de bajo coeficiente de fricción, por medio de la técnica de PVD. De esta manera, se oferta la posibilidad de incrementar la eficiencia de los procesos industriales a través de resolver los problemas de corrosión-erosión bajo la acción de un medio geotérmico, como lo planteamos en este caso particular.

Metodología

El objetivo de este trabajo es el contribuir al aumento de la eficiencia energética, particularmente con el sector geotérmico, para reducir los problemas de corrosión-erosión presentes en la superficie activa de los álaves a través de la aplicación de diferentes

recubrimientos a base níquel (NiAl, NiCr y NiTiB) aplicados por la técnica de vaporización física (PVD) sobre sustratos de acero inoxidable. Previamente, los tres sistemas de aleación mencionados se sintetizaron mediante la técnica de AM en las composiciones indicadas en la Tabla 1. Los polvos aleados fueron compactados uniaxialmente y tratados térmicamente (900°C) para fabricar cátodos de 76.2 mm (3 pulgadas) de diámetro y 3mm de espesor, para la deposición de películas delgadas vía *Sputtering*.

Cabe señalar que las aleaciones mencionadas en polvo, no son comerciales y forman parte de la investigación y desarrollo tecnológico que se realiza en el laboratorio de recubrimientos funcionales del CIDETEQ.

Sistema	Composición [% peso]
Ni-Al	Ni-30%Al
Ni-Cr	Ni-30%Cr
Ni-Ti-B	Ni-30%Ti-10%B

Tabla 1. Composición de los diferentes sistemas de aleación empleados en el crecimiento de películas. Fuente: elaboración propia.

Los sustratos de acero inoxidable SAE 304 utilizados para el crecimiento de las películas fueron desbastados con diferentes grados de lijas hasta lograr una superficie con acabado a espejo. Cada sistema se depositó en un reactor tipo DC, *Sputtering* con una potencia de 300 W, un vacío de trabajo $\leq 10^{-3}$ Pa, un tiempo de crecimiento de 70 minutos, temperatura de 70°C y, como gases de proceso, se utilizó argón y nitrógeno con un flujo de 35 y 10 sccm respectivamente. La Figura 4 muestra el reactor de vaporización física (PVD) de aplicación semindustrial, diseñado conjuntamente entre CIDETEQ e INTERCOVAMEX.

La resistencia a la corrosión de cada sistema bajo la acción de un fluido geotérmico se evaluó a 80° C a nivel laboratorio por 24 h, con intervalos de observación cada 8 h. Se utilizó un fluido geotérmico modificado con NaCl (0.28 M) y Na₂SO₄ (0.001 M). Se aplicó la técnica de Resistencia a la Polarización (LPR) para la determinación del potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de

corrosión (i_{corr}) y el coeficiente de Stern-Geary (B). Se utilizaron las diferentes películas como electrodos de trabajo (WE) con un área expuesta de 1 cm², una barra de acero inoxidable como electrodo contador y un electrodo saturado de Calomel Ag/AgCl (o.1 M KCl) como electrodo de referencia.

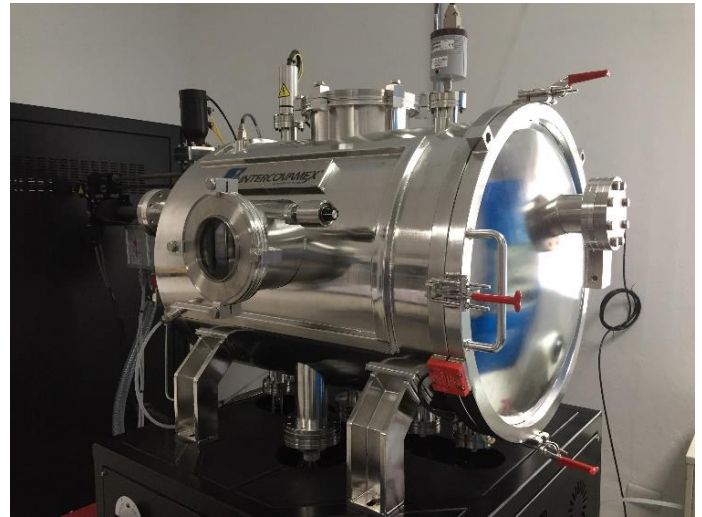


Figura 4. Reactor de vaporización física (PVD), marca INTERCOVAMEX con tres cátodos de 3 pulgadas de diámetro. Fuente: elaboración propia.

Finalmente, un par de cupones recubiertos de cada sistema de aleación se expusieron por un mes en una de las Unidades Geotérmicas del país, colocadas perpendicularmente a la dirección del fluido geotérmico en la tubería de extracción. El mecanismo de corrosión de cada cupón fue evaluado después de su exposición al fluido geotérmico con un microscopio estereoscópico.

Resultados y discusión

Los diferentes sistemas de aleación se sintetizaron mediante la técnica de AM, donde las características nanoestructurales de los polvos aleados y estequiometría, se conserva durante el crecimiento de las películas. Las curvas de polarización del recubrimiento Ni-30%Al a las 8 y 24 h de exposición al fluido geotérmico modificado se muestran en la Figura 5. Se observa un desplazamiento hacia un menor potencial de corrosión y densidad de corriente con el aumento en el tiempo de exposición al medio corrosivo, resultado de la pasivación del recubrimiento por un cambio en la resistividad de la matriz de Ni(Al) por efecto del tiempo de exposición y la temperatura, no propiamente por la presencia de una transpasivación en la región anódica. La velocidad de corrosión del recubrimiento después de 24 h de exposición a 80° C, es menor con respecto al acero desnudo evaluado a temperatura ambiente, como se puede observar en la Tabla 2.

Material	E _{corr} (V) Vs SCE	B (V) Experimento	i _{corr} (μA)	i _{corr} (A*cm ⁻²)	V _{corr} mm*año ⁻¹
acero 304	-0,255	0,0473	0,648	6,48E-07	0,0066
NiAl-8	-0,235	0,0504	0,258	2,58E-07	0,0012
NiAl-16	-0,314	0,0674	0,928	9,28E-07	0,0044
NiAl-24	-0,191	0.0376	0,162	1,62E-07	0,0007

Tabla 2. Resultados de la caracterización electroquímica del recubrimiento Ni-30%Al a las 8, 16 y 24 h de exposición a 80° C, al fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.

Los cupones con el recubrimiento de Ni-30%Al expuestos en la unidad geotérmica (Figura 6), no reportaron productos de corrosión y no se distingue un mecanismo de corrosión particular en su superficie que denoten la degradación del recubrimiento. No obstante, el metal base, después de un mes de exposición, muestra productos de corrosión y pérdida de peso, que pudieran intensificarse con el tiempo.

Las curvas de polarización del recubrimiento Ni-30%Cr con 8 y 24 h de exposición al fluido geotérmico se muestran en la Figura 7, donde se observa un comportamiento similar de pasivación observado en la película de Ni-30%Al; de esta manera, la velocidad de corrosión del recubrimiento Ni-30%Cr disminuye con

el aumento en el tiempo de exposición y temperatura debido a su mayor resistividad (Tabla 3); sin embargo, la velocidad de corrosión promedio del sistema Ni-30%Cr fue ligeramente mayor con respecto al recubrimiento de Ni-30%Al.

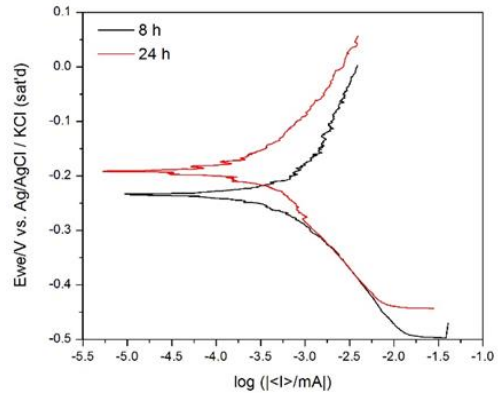


Figura 5. Curvas de polarización del recubrimiento Ni-30%Al a las 8 y 24 h de exposición en el fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.



Figura 6. Cupón con el recubrimiento de Ni-30%Al (izq.) y metal base desnudo (der.) después de un mes de exposición en la Unidad Geotérmica. Fuente: elaboración propia.

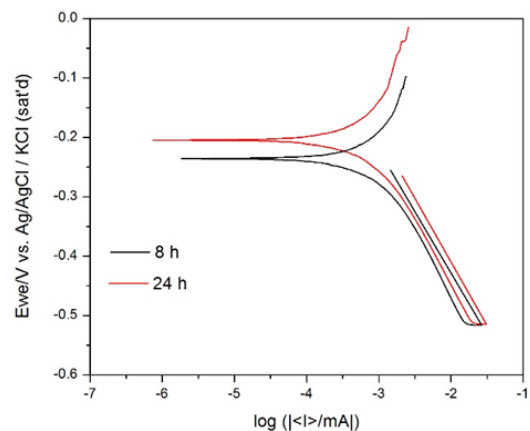


Figura 7. Curvas de polarización del recubrimiento Ni-30%Cr a las 8 y 24 h de exposición en el fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.

Los resultados de la prueba en campo del sistema Ni-30%Cr (Figura 8) al igual que el sistema NiAl, no presentó productos de corrosión ni algún otro tipo de daño en el recubrimiento; distinguiéndose pequeñas picaduras en la superficie del recubrimiento, sin llegar a exponer al metal base.

El cupón de prueba del recubrimiento ternario Ni-30%Ti-10%Al con respecto a los demás recubrimientos, mostró una superficie más limpia, sin desgaste ni deterioro (Figura 10). No se identificó la presencia de productos de corrosión del sustrato ni incrustaciones, por lo que resultó tener un mejor desempeño el recubrimiento de Ni-Ti-B a la temperatura de 80° C.

Material	E _{corr} (V) Vs SCE	B (V) Experiment	i _{corr} (μA)	i _{corr} (A*cm-2)	V _{corr} mm*año-1
acero 304	-0,255	0,0473	0,648	6,48E-07	0,0066
NiCr-8	-0,235	0,0506	0,309	3,09E-07	0,0036
NiCr-16	-0,223	0,0475	0,261	2,61E-07	0,0031
NiCr-24	-0,222	0,0482	0,175	1.75E-07	0,0021

Tabla 3. Resultados de la caracterización electroquímica del recubrimiento Ni-30%Cr a las 8, 16 y 24 h de exposición a 80° C, al fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.



Figura 8. Cupón con el recubrimiento de Ni-30%Cr (izq.) y metal base desnudo (der.) después de un mes de exposición en la Unidad Geotérmica. Fuente: elaboración propia.

Material	E _{corr} (V) Vs SCE	B (V) Experiment	i _{corr} (μA)	i _{corr} (A*cm-2)	V _{corr} mm*año-1
acero 304	-0,255	0,0473	0,648	6,48E-07	0,0066
NiAl-8	-0,206	0,0378	0,088	8,80E-08	0,0004
NiAl-16	-0,212	0,0431	0,085	8,50E-08	0,0004
NiAl-24	-0,214	0,0401	0,085	8,50E-08	0,0004

Tabla 4. Resultados de la caracterización electroquímica del recubrimiento NiTiB a las 8, 16 y 24 h de exposición a 80° C, al fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.

La Figura 9 muestra las curvas de polarización del sistema ternario Ni-30%Ti-10%B con 8 y 24 h de exposición al fluido geotérmico, donde se distingue que las curvas se encuentran sobrepuestas una con otra como resultado de la mínima variación en la velocidad de corrosión del recubrimiento en función del tiempo. Esto demuestra la alta estabilidad química del recubrimiento expuesto a un fluido geotérmico.

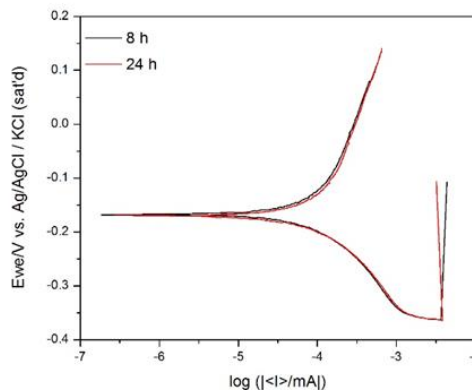


Figura 9. Curvas de polarización del recubrimiento Ni-30%Ti-10%B a las 8 y 24 h de exposición en el fluido geotérmico modificado. Fuente: elaboración propia.

La velocidad de corrosión promedio del recubrimiento Ni-30%Ti-10%B fue de las más bajas (del orden de 0.0004 mm*año-1, Tabla 4) con respecto a los sistemas binarios Ni-Al y Ni-Cr (Tablas 2 y 3): 16.5 veces más bajo que la velocidad de corrosión del acero inoxidable SAE 304 (0.0066 mm*año-1) evaluado a temperatura ambiente.



Figura 10. Cupón con el recubrimiento de Ni-30%Ti-10%B (izq.) y metal base desnudo (der.) después de un mes de exposición en la Unidad Geotérmica. Fuente: elaboración propia.

Las placas testigo del acero inoxidable reportaron al final de la prueba una pérdida en peso del 30% como resultado de la alta erosión generalizada. Este resultado está comparado con el mismo al que están expuestos los componentes metálicos en la generación de energía eléctrica a través de la geotermia. El tamaño nanométrico del cristal en las películas junto con la resistencia a la corrosión de cada sistema, favorece la pasivación de estas en función del tiempo de exposición al fluido geotérmico, sin que esta pasivación superficial este asociado a la polarización de la superficie.

El mejor comportamiento de resistencia a la corrosión tanto a nivel laboratorio como en campo fue presentado por el sistema NiTiB; ya que este se constituye por las fases TiB_2 y Ni_3B con respecto a los sistemas NiAl y NiCr que solo forman una solución sólida de Al y Cr en la matriz de níquel.

La inspección visual de los cupones expuestos en la unidad geotérmica a más de 500X muestran un ligero mecanismo de corrosión por picadura en la película NiAl y tendencias de corrosión generalizada en las películas de NiCr y NiTiB. Esto puede explicar el porqué, después de 24 h de exposición al fluido geotérmico modificado en el laboratorio, la película de NiAl reportó el valor más bajo del coeficiente B , el cual está asociado a una menor densidad de corriente y resistencia a la polarización presente en una picadura con respecto a la corrosión generalizada.

Conclusiones

La severidad en la erosión causada por el fluido geotérmico en los componentes metálicos en una unidad geotérmica fue tan elevada que la placa de acero inoxidable sin recubrimiento, después de un mes de exposición, presentó una pérdida en peso del 30%. Este alto nivel de erosión permite el anclaje de incrustaciones compuesta por diferentes sales minerales, que, bajo el mecanismo de nucleación y crecimiento, pueden taponear un ducto. Por debajo de las incrustaciones se promueve la corrosión localizada o generalizada del componente metálico. Por lo anterior, es importante evitar el anclaje de este tipo de incrustaciones con recubrimientos de bajo

coeficiente de fricción y de alta dureza como los obtenidos por la técnica de PVD.

Los tres sistemas de aleación estudiados presentaron una buena respuesta de protección contra la corrosión y el desgaste con respecto al acero inoxidable. La capacidad de protección de los diferentes recubrimientos para un ambiente geotérmico puede presentarse en el siguiente orden creciente: Ni-30%Cr, Ni-30%Al y Ni-30%Ti-10%B respectivamente.

La película del sistema Ni-Ti-B, compuesta de las fases TiB_2 y Ni_3B de alta dureza y estabilidad térmica, mostró ser el recubrimiento con la mayor resistencia a la corrosión-erosión en un medio geotérmico, sin cambios en su comportamiento por efecto de la temperatura y el tiempo de exposición.

El bajo coeficiente de fricción y alta dureza característico de este tipo de recubrimientos, impide el anclaje de incrustaciones y con ello la corrosión y desgaste de los componentes metálicos expuestos en un ambiente geotérmico.

Agradecimiento

Queremos agradecer el soporte financiero otorgado por el fondo sectorial CONACYT-SENER, sustentabilidad energética 2013-5 a través del proyecto No. 259334, así como el apoyo brindado por el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

Bibliografía

- Calka, A. y Radlinski, A. P. (1990). Formation of TiB₂ by Mechanical Alloying. *Less Common Met.*, 161, pp. 23-26.
- Derin, B. et al. (2017). Thermochemical modeling and experimental studies on the formation of TiB₂ through carbothermic synthesis from TiO₂ and B₂O₃ or B₄C. *Ceram. Int.*, 43, 10975-10982.
- Eckert, J. (1997). Mechanical Alloying of Highly Processable Glassy Alloys. *Mater. Sci. Eng.*, A226-228, 364-373.
- Hernández, M., Escobedo, M., Hernández, H., García, J. y Palmerin, M. (2018). Synthesis of TiB₂-Ni₃B Nanocomposite Powders by Mechanical Alloying. En *Novel Nanomaterials*. Switzerland: IntechOpen.
- Huang, L. et al. (2008). Effect of Ni content on the products of Ni-Ti-B system via self-propagating high-temperature synthesis reaction. *J. Alloys Compd.*, 457, pp. 286-291.
- Karolus, M. y Panek, J. (2016). Nanostructured Ni-Ti alloys obtained by mechanical synthesis and heat treatment. *J. Alloys Compd.*, 658, 709-715.
- Karuma, T. y Sasithon, B. (2014). Computational Study and Wear Prediction of Steam Turbine Blade with Titanium-Nitride Coating Deposited by Physical Vapor Deposition Method. *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, 8, pp. 1242-1246.
- Merk, N., Morris, D., Stadelmann, P. (1987). Crystalization Processes in Ni-Ti-B Glassy Alloys of Near-ternary-Eutectic-Composition; *Acta Metall.*, 35(9), pp. 2213-2225.
- Merk, N., Morris, D. y Stadelmann, P. (1987). Crystalization Processes in Ni-Ti-B Glassy Alloys of Near-Ternary-Eutectic-Composition. *Acta Metall*, 35, pp. 2213-2225.
- Otakar, J. y Lee, M. (2018). Steam Turbine Corrosion, Deposits Problems and Solutions. *Proceeding of the Thirty-Seventh Turbomachinery Symposium*, pp.211-218.
- Ramos, L. y Montenegro, M. (2011). La Generación de Energía en México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 3, pp. 197-211.
- Sakai, Y., Nakamura, K. y Shiokawa K. (2005). Recent Technologies for Geothermal Steam Turbines. *Fuji Electronic Review*, 51, pp. 90-95.
- Semenova, E., Rokhlin, L., Dobatkina, T. y Kolchugina, N. (2010). Boron-Nickel-Titanium. En *Refractory Metals Systems*. Germany: Landolt-Börnstein.
- Tang, W. et al. (2006). Synthesis of TiB₂ Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying; *Trans. of Nonferrous Met. Soc. China*, 16, 613-617. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60108-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60108-8).
- Tang, W. et al. (2006). Synthesis of TiB₂ Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying. *Trans. of Nonferrous Met. Soc. China*, 16, 613-617.
- Wang, F. et al. (2009). A novel rapid route for in situ synthesizing TiB-TiB₂Composites. *Compos. Sci. Technol.* 69, pp. 2682-2687.
- Wang, F. et al. (2009). A novel rapid route for in situ synthesizing TiB-TiB₂ Composites. *Compos. Sci. Technol.*, 69, 2682-2687.