

بررسی تاثیر عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V در محلول رینگر

مسعود عطاپور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۲/۰۲/۰۹ - پذیرش مقاله: ۹۲/۱۲/۲۴)

چکیده

در این پژوهش به بررسی تاثیر عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V پرداخته شده است. برای این منظور، آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای ۳۷°C انجام شد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون نشان داد که آلیاژ Ti-6Al-4V قبل و بعد از عملیات اصطکاکی اغتشاشی بصورت خودبخودی رویین شده و تا پتانسیل ۳ ولت (نسبت به الکتروود کالومل اشباع) بدون حفره‌دار شدن باقی مانده است. با وجود این، فرآیند اصطکاکی اغتشاشی باعث افت مقاومت خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V شده است. نتایج آزمون‌های امپدانس با استفاده از یک مدار معادل با تطابق عالی شبیه‌سازی شد و اطلاعات لازم پیرامون خواص لایه رویین با استفاده از نرم افزار ZView استخراج شد. نتایج نشان داد که فیلم رویین تشکیل شده روی فلز پایه مقاومت پلاریزاسیون بالاتری (بیش از دو برابر) نسبت به نمونه عملیات شده دارد. همچنین بر اساس نتایج آزمون پتانسیودینامیک، دانسیته جریان خوردگی پس از عملیات به دو برابر دانسیته جریان خوردگی فلز پایه افزایش یافت. تغییرات ریزساختاری و ناهمگنی ترکیب شیمیایی ناشی از عملیات اصطکاکی اغتشاشی عامل کاهش مقاومت خوردگی تشخیص داده شد.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آلیاژ Ti-6Al-4V.

Effect of friction stir surface processing on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V in Ringer's solution

M. Atapour

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 29 April 2013, accepted 15 March 2014)

Abstract

In this study, the effect of friction stir surface processing on the corrosion behaviour of Ti-6Al-4V was investigated. The electrochemical corrosion properties were studied at 37°C in Ringer's solution using open circuit potential, potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The potentiodynamic tests showed that Ti-6Al-4V exhibited spontaneous passivity before and after processing and passivity breakdown was not observed at potentials as high as 3 V_{SCE}. However, the results indicated that the friction stir processing deteriorated the corrosion resistance of Ti-6Al-4V. The results of the impedance experiments were simulated by an equivalent circuit and a good agreement was achieved between experimental and simulated results. The circuit element values were obtained by ZView software. The EIS analysis indicated that the passive film formed on the processed specimen exhibited lower polarization resistance when compared to the base metal (by more than 2 orders of magnitude). Furthermore, potentiodynamic polarization tests showed that the corrosion current density of friction stir processed sample increased by more than 2 orders of magnitude. The inferior corrosion resistance was attributed to the microstructure changes and alloying elements heterogeneity due to friction stir processing.

Keywords: Corrosion, Friction stir surface processing, Electrochemical Impedance spectroscopy, Ti-6Al-4V.

E-mail of corresponding author: m.atapour@ma.iut.ac.ir

مقدمه

عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی^۱ یکی از جدیدترین روش‌های اصلاح ریزساختار سطح فلزات است که امروزه توجه بسیاری از محققین و صنعتگران را به خود معطوف داشته است. این فرآیند نخستین بار با الگو گرفتن از عملیات جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی توسط میسرا معرفی شد [۱ و ۲]. در این فرآیند یک ابزار مصرف نشدنی در حال چرخش، متشکل از پین و شانه، به سطح نمونه وارد شده و باعث ایجاد تغییرات ریزساختاری قابل ملاحظه‌ای در سطح می‌گردد. منشا اصلی حرارت ایجاد شده در این فرآیند، اصطکاک بین ابزار و سطح نمونه است و با تغییر پارامترهای فرآیند (سرعت چرخشی ابزار، سرعت خطی ابزار و نیروی اعمالی) می‌توان حرارت ورودی به نمونه را تغییر داد. امروزه از این فرآیند برای اهدافی مانند ایجاد ساختارهای ریزدانه روی سطح فلزات (مثلاً آلیاژ آلومینوم ۷۰۷۵ [۳ و ۱]، ساخت کامپوزیت‌های سطحی [۴] و همگن‌سازی و رفع عیوب در ریزساختار سطحی نمونه‌های ریختگری و متالورژی پودر [۵ و ۶] استفاده می‌شود. تحقیقات اولیه نشان داده است که این فرآیند را می‌توان در مورد آلیاژهای آلومینوم، منیزیم، فولادها و آلیاژهای تیتانیوم استفاده نمود. با توجه به مزایای قابل توجه این فرآیند از جمله سرعت و دقت بالا، سازگاری با محیط زیست و انعطاف‌پذیری زیاد به نظر می‌رسد که این فرآیند در آینده نقش کلیدی در مهندسی سطح داشته باشد.

آلیاژ Ti-6Al-4V متداول‌ترین آلیاژ تیتانیوم است که به دلیل دارا بودن ترکیبی از خواص استحکام بالا، وزن کم و مقاومت به خوردگی بیش از ۵۰ درصد کاربردهای آلیاژهای تیتانیوم را به خود اختصاص داده است. علاوه بر این، این آلیاژ دارای ساختار دوفازی آلفا + بتا است و قابلیت داشتن دامنه وسیعی از ریزساختارها آن را به آلیاژ همه‌فن‌حریف صنایع تیتانیوم مبدل کرده است. علاوه بر

این، تیتانیوم و آلیاژهای آن بطور گسترده در کاربردهای مختلف اورتوپدی، کاشتنی دندان، پروتز تعویض مفاصل و تجهیزات جراحی بکار می‌روند. خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب همراه با سازگاری زیستی خوب از جمله مهمترین ویژگی‌های آلیاژهای تیتانیوم است که آن‌ها را به عنوان یکی از جاذب‌ترین گزینه‌های مورد استفاده در کاربردهای مختلف بیومواد تبدیل کرده است [۷].

تیتانیوم و آلیاژهای آن از مقاومت به خوردگی بسیار خوبی برخوردار هستند. علت اصلی این مشخصه، تشکیل یک لایه رویین چسبنده، سخت، فشرده و مقاوم است. مطالعات اخیر نشان داده است که ریزساختار و موفولوژی فازی از جمله عوامل مهم تاثیرگذار بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V است [۸]. با توجه به استحاله فازی تبدیل فاز آلفا به فاز بتا و همچنین ایجاد ساختارهای پیچیده حین عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی، به نظر می‌رسد بررسی مقاومت به خوردگی نمونه‌های عملیات سطحی شده اهمیت زیادی داشته باشد. با این وجود، تمرکز اصلی تحقیقات در این زمینه همچنان به مطالعه مشخصات ریزساختاری و خواص مکانیکی تمرکز داشته و مطالعات محدودی در زمینه تاثیر این فرآیند بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V ارایه شده است. خوردگی این آلیاژ می‌تواند منجر به آزاد شدن یونها و حساسیت‌های مختلفی در بدن انسان شود. عطاپور و همکاران در سال ۲۰۱۰ برای اولین بار به ارزیابی‌های خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V پس از عملیات اصطکاکی اغتشاشی پرداختند [۹]. بر اساس تحقیقات آن‌ها مشخص شد که در محیط خورنده اسید کلریدریک، رفتار خوردگی به شدت تحت تاثیر ریزساختارهای حاصل از عملیات اصطکاکی اغتشاشی قرار دارد. با توجه به کاربرد گسترده این آلیاژ در بیومواد، آگاهی از تاثیر عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی بر رفتار خوردگی آن در محیط شبیه‌سازی شده بدن انسان ضروری به نظر می‌رسد. بر این اساس در این پژوهش به بررسی رفتار

^۱ - Friction Stir Processing

پس از خشک کردن با دمش هوا تحت آزمون‌های الکتروشیمیایی قرار گرفت.

خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V پس از عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی پرداخته می‌شود.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ Ti-6Al-4V مورد استفاده در این پژوهش (درصد وزنی).

عنصر	Al	V	Fe	C	N	O	H	Ti
ریختگی	۵/۹	۴/۱	۰/۲۳	۰/۰۶	۰/۰۸	۰/۱۹	۰/۰۷	بقیه

جدول ۲. پارامترهای فرایند سطحی اصطکاکی اغتشاشی استفاده شده در این پژوهش.

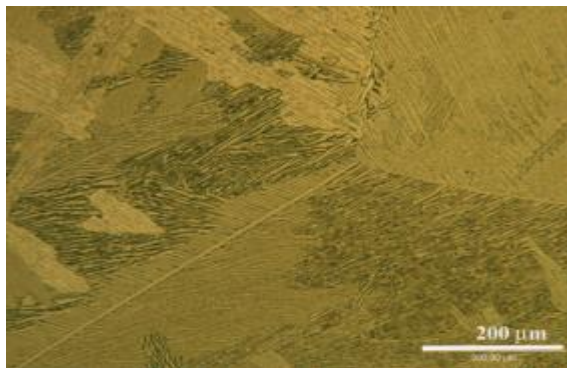
پارامترهای جوشکاری	سرعت چرخش ابزار (rpm)	سرعت پیشروی ابزار (cm/min)	عمق فروری ابزار (mm)
مقدار	۱۰۰	۱۰	۱/۸

آزمون‌های پلاریزاسیون بر اساس سیستم سه الکترودی و توسط دستگاه پتانسیواستات oltaLab مدل PGP-201 انجام شد. الکترومد مرجع از نوع کالومل اشباع و الکترودمکمی سیم پلاتین انتخاب شد. محدوده پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۳۰۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبشی ۱ mv/s انتخاب شد و زمان لازم برای رسیدن به حالت تعادل قبل از آزمون پتانسیودینامیک ۱۲ ساعت در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که این آزمون‌ها حداقل سه بار تکرار شده است. با توجه به کاربردهای وسیع این آلیاژ در صنایع بیومواد، از محلول رینگر با ترکیب (9 g/L NaCl, 0.42 g/L KCl, 0.48 g/L CaCl₂, and 0.2 g/L NaHCO₃) به عنوان الکترولیت آزمون‌های الکتروشیمیایی انتخاب گردید و آزمون‌ها در شرایط هوازی و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد (شبیه دمای بدن انسان) اجرا شد. آزمون طیف‌سنجی الکتروشیمیایی با هدف ارزیابی رفتار لایه رویین نمونه‌ها پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری به اجرا درآمد. این آزمون میزان تهییج ۱۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۵ mHz تا ۱۰۰ kHz انجام گرفت. مدار معادل منطبق بر نتایج تجربی آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از

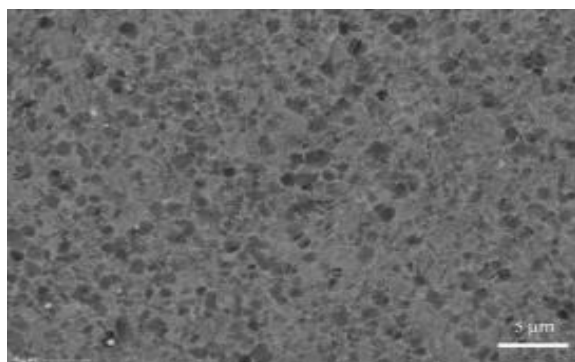
مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از یک نمونه ریختگی Ti-6Al-4V به ضخامت ۵ سانتی‌متر استفاده شد. ترکیب شیمیایی فلز پایه استفاده شده در جدول ۱ ارایه شده است. فرآیند سطحی اصطکاکی اغتشاشی با استفاده از یک ابزار از جنس تنگستن با زاویه انحراف ۱ درجه انجام شد. پارامترهای مورد استفاده برای اجرای این فرآیند در جدول ۲ آورده شده است. این پارامترها بر اساس آزمون‌های اولیه و مقدماتی انتخاب شده است. به دلیل حساسیت بالای تیتانیم نسبت به اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن، فرآیند سطحی در حضور گاز آرگون انجام گرفت. به منظور ارزیابی‌های ریزساختاری، نمونه‌ها پس از برش تحت عملیات متالوگرافی استاندارد قرار گرفته و سطح کاملاً آینه‌ای حاصل شد. پس از شستشو و چربی‌زدایی، عملیات اچ با استفاده از محلول کروم (۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک، ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک و ۸۵ میلی‌لیتر آب) صورت گرفت. ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری مطالعه شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده مدل سرون، با فاصله کاری ۵ میلی‌متر، ولتاژ شتاب ۲۰ کیلوولت و اندازه نقطه ۵ بوده است. در این پژوهش، آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد توجه قرار گرفت. قبل از اجرای آزمون‌های خوردگی، نمونه‌ها تحت عملیات سمباده‌زنی تر، تا سمباده شماره ۲۴۰۰ و پولیش با استفاده از ذرات آلومینا (۰/۰۵ میکرومتر) قرار گرفت. در ادامه این نمونه‌ها با استفاده از اتانول چربی‌زدایی شده و به مدت ۱۰ دقیقه در آب دوبار تقطیر و به روش اولتراسونیک شستشو شدند. نمونه‌های مذکور

است. جزئیات بیشتر ریزساختاری برای این نمونه در جایی دیگر منتشر شده است [۹].



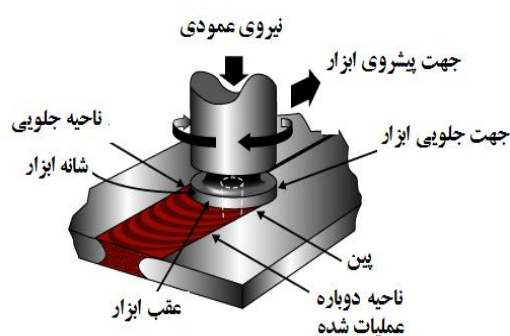
شکل ۲. تصویر متالوگرافی از ریزساختار فلز پایه.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی از ریزساختار سطح نمونه پس از عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی.

نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به فلز پایه و نمونه عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی شده بصورت تابعی از زمان در محلول رینگر و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، پتانسیل برای هر دو نمونه یک روند افزایشی داشته که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین روی سطح آنها است. از طرف دیگر در یک ساعت اول روند رو به رشد پتانسیل سرعت بیشتری داشته و در ادامه با سرعت یکنواخت‌تری افزایش یافته است. بر این اساس به نظر می‌رسد در یک ساعت اولیه لایه رویین روی نمونه‌ها تشکیل شده و در ادامه این لایه تا ۱۲ ساعت پایدار مانده است. گزارشات مشابهی پیرامون روند صعودی تغییرات

نرم افزار ZView (ویرایش ۲/۱) بدست آمده و مورد مطالعه قرار گرفته است. لازم به ذکر است که در این پژوهش همه پتانسیل‌ها نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع سنجیده شده است. همچنین شماتیکی از عملیات اصطکاکی اغتشاشی همراه با نمونه مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. شمایی از عملیات اصطکاکی اغتشاشی.

نتایج و بحث

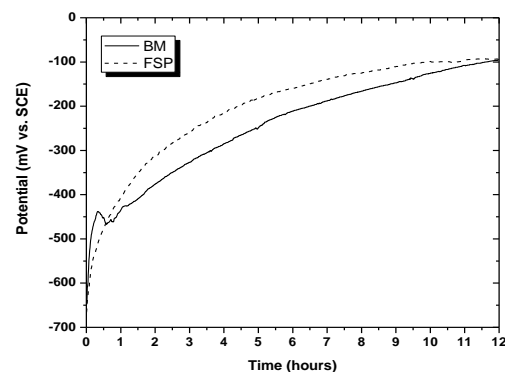
تصویر متالوگرافی نمونه فلز پایه مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۲ ارائه شده است. ریزساختار این نمونه شامل دانه‌های بزرگ بتا است. داخل این دانه‌ها کولونی‌های لایه‌ای درشت آلفا است که فاز بتا بین لایه‌های آلفا قرار گرفته است. مرزهای دانه آلفا در شکل کاملاً مشخص هستند. نکته قابل توجه در مورد این ریزساختار حضور دانه‌های درشت بتا است که بر اساس مطالعات هیلرت^۱ در زمینه سینتیک رشد دانه‌های بتای آلیاژ Ti-6Al-4V و با توجه به پایین بودن انرژی فعال‌سازی رشد دانه در این آلیاژ قابل توجیه است [۱۰].

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی سطح نمونه پس از فرآیند سطحی اصطکاکی اغتشاشی را نشان می‌دهد. این ریزساختار شامل کسر حجمی بالایی از دانه‌های هم‌محور آلفا است (حدود ۹۰ درصد). بقیه ریزساختار شامل دانه‌های هم‌محور بتا یا بتای استحاله یافته است. اندازه متوسط ۱ دانه‌های آلفا و بتا حدود یک میکرومتر

^۱ - Hilert

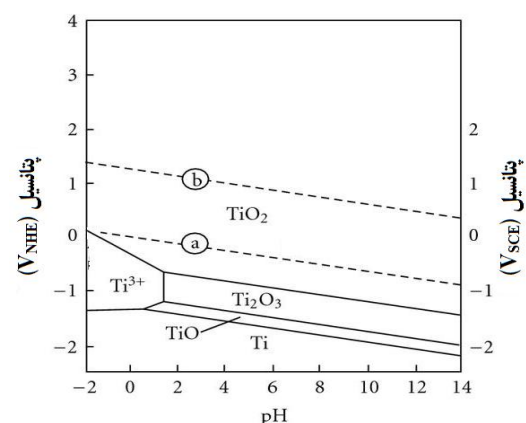
شامل پتانسیل خوردگی (V_{corr}) نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، دانسیته جریان رویین (i_p)، شیب تافل کاتدی (β_c) و شیب تافل آنودی (β_a) برای نمونه‌های فلز پایه و عملیات سطحی شده در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد هر دو نمونه دارای دانسیته جریان خوردگی و دانسیته جریان رویین پایین به ترتیب از مرتبه 10^{-7} و 10^{-6} آمپر بر سانتی‌متر مربع هستند. بنابراین هر دو نمونه رفتار خوردگی بسیار خوبی را در محلول رینگر ارائه می‌دهند. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، هر دو نمونه دارای رفتار رویین شدن خودبخود بوده و تا پتانسیل‌های بالا، در حدود ۳ ولت (نسبت به الکتروود کالومل اشباع) حالت رویین خود را حفظ کرده‌اند. ارزیابی سطح نمونه‌ها پس از آزمون‌های پتانسیودینامیک با استفاده از میکروسکوپ نوری نشان داد که هیچ‌گونه خوردگی حفره‌ای یا شیاری روی سطح نمونه‌ها ایجاد نشده است. این مقاومت به حفره‌دار شدن آلیاژهای تیتانیوم در محیط‌های فیزیولوژیک ویژگی مهمی است که نقش اساسی در گسترش کاربردهای آنها در زمینه‌های بیومواد داشته است. مسئول اصلی این رفتار، تشکیل لایه محافظ، چسبنده و مقاوم اکسید تیتانیوم TiO_2 روی سطح آنها می‌باشد [۱۴]. از طرف دیگر با توجه به نمودارهای پلاریزاسیون، نتیجه می‌شود که عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی باعث افزایش سرعت خوردگی و بالا رفتن دانسیته جریان رویین (i_p) شدن شده است. همان‌طور که آزمون‌های پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد، نمونه‌های فلز پایه و عملیات سطحی شده در محلول رینگر بصورت خودبخود رویین شده‌اند. بر این اساس به منظور ارزیابی رفتار لایه رویین تشکیل شده روی نمونه‌ها از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد.

پتانسیل در مورد آلیاژهای تیتانیوم در محلول‌های مختلف فیزیولوژیک منتشر شده است [۱۱ و ۱۲].



شکل ۴. نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به فلز پایه (BM) و نمونه عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی شده (FSP)

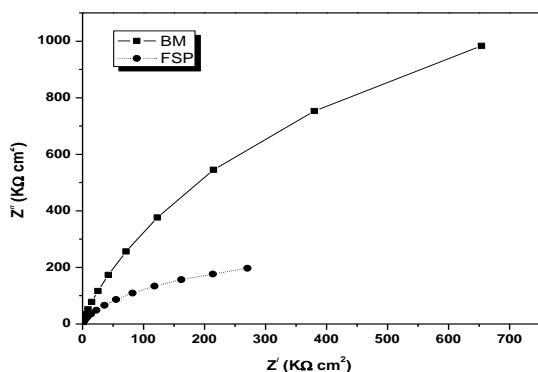
با توجه به نمودار پتانسیل - pH سیستم $Ti-H_2O$ در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵) [۱۳]، مشاهده می‌شود که پتانسیل نهایی هر دو نمونه پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر در ناحیه پایداری TiO_2 قرار دارد. بنابراین لایه اکسیدی TiO_2 بصورت خودبخود روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده است.



شکل ۵. نمودار تعادلی پتانسیل - pH برای سیستم تیتانیوم - آب در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد [۱۳].

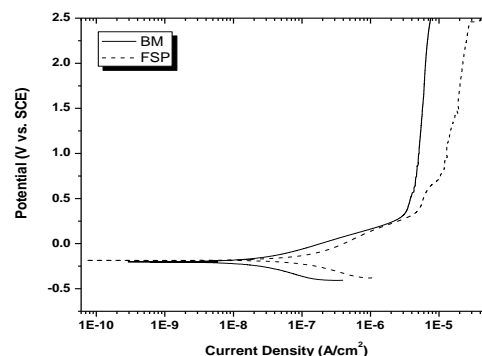
نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در شکل ۶ نشان داده شده است. اطلاعات خوردگی مربوط به نمونه‌های مورد بررسی با استفاده از روش تافل استخراج شده و نتایج بدست آمده

نمونه در مقایسه با فلز پایه است. با توجه به رابطه استرن-گری^۱ که نشان می‌دهد مقاومت پلاریزاسیون با سرعت خوردگی نسبت عکس دارد، نتیجه می‌شود که مقاومت خوردگی نمونه عملیات سطحی شده کاهش یافته است.



شکل ۷. منحنی‌های نایکوئیست فلز پایه (BM) و نمونه عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی شده (FSP) در محلول رینگر و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد

نمودارهای بد (Bode) در شکل ۸ نشان دهنده دو ناحیه کاملاً مجزا (دو ثابت زمانی) هستند. این نتایج در توافق با نتایج ارائه شده توسط اسرئو [۱۵] و دیگر محققین [۱۶ و ۱۷] در مورد رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ Ti-6Al-4V در محلول‌های فیزیولوژیک است. مقدارهای ثابت امپدانس $|Z|$ با تغییر فرکانس در نواحی با زاویه فاز صفر درجه نشان دهنده غالب بودن مقاومت الکترولیت در این نواحی فرکانسی است [۳]. علاوه بر این، زاویه فاز در فرکانس‌های پایین‌تر به آهستگی کاهش می‌یابد که نشان دهنده اثرگذار شدن مقاومت پلاریزاسیون بر امپدانس الکتروشیمیایی است [۱۸]. با در نظر گرفتن زاویه فاز ماکزیمم (θ_{max}) برای دو نمونه مورد بررسی، نتیجه می‌شود این مقدار برای هر دو نمونه بسیار نزدیک به هم است. نمودارهای بد $|Z|$ دارای یک ناحیه خطی با شیب ۱- هستند که ناشی از وجود رفتار خازنی است.



شکل ۶. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به فلز پایه (BM) و نمونه عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی شده (FSP) در محلول رینگر و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد

جدول ۳. نتایج بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی (V_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و دانسیته جریان رویین (i_p) شیب تافل کاتدی (β_c) و شیب تافل آندی (β_a) برای آلیاژ Ti-6Al-4V قبل و بعد از عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی (FSP) در محلول رینگر، در دمای ۳۷°C. (انحراف معیار هر پارامتر برای سه آزمایش در پرائتر آورده شده است).

عملیات شده	فلز پایه	پارامتر
-۲۰۲ (۴۵)	-۱۹۳ (۱۵)	پتانسیل خوردگی (mV SCE)
۷۳/۴ (۳۱)	۳۰/۴ (۵/۵)	دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
۱۲/۸ (۳)	۵/۵ (۲)	دانسیته جریان رویین ($\mu A/cm^2$)
۲۹۷ (۳۵)	۲۸۹ (۶۹)	β_a (mV/decade)
۱۸۶ (۵۲)	۲۵۴ (۶)	β_c (mV/decade)

نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اجرا شده در این پژوهش از طریق منحنی‌های نایکوئیست (Nyquist) و بد (Bode) به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. این آزمون‌ها نیز پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انجام شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، نمودار نایکوئیست شکل ۷ نشان دهنده تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای در رفتار لایه رویین دو نمونه فلز پایه و عملیات سطحی شده است. هر دو مقدار Z_{Real} و $Z_{Imaginary}$ مربوط به نمونه عملیات سطحی شده کمتر از نمونه فلز پایه است که نشان‌دهنده پایین‌تر بودن مقاومت پلاریزاسیون این

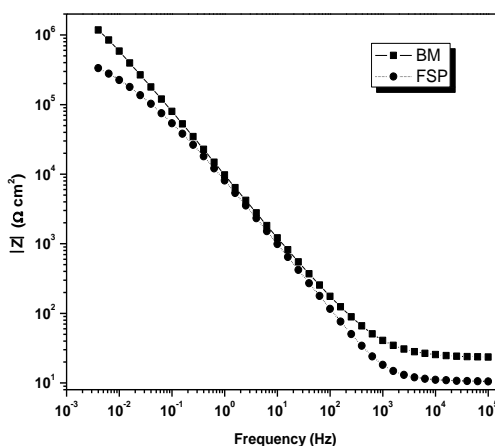
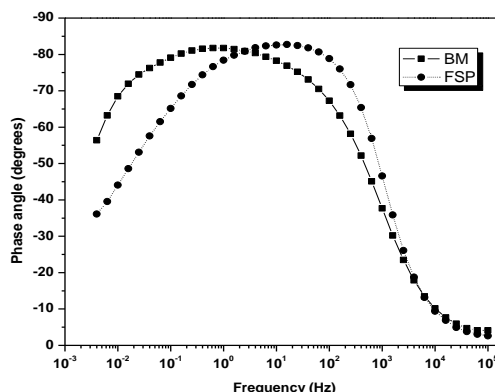
¹ - Stern-Geary

² - Osorio

مورد توجه قرار گرفت (شکل ۹). انطباق داده‌های تجری با این مدل از طریق نرم‌افزار ZView مورد ارزیابی قرار گرفت. این مدل همچنین توسط دیگر محققین نیز در مورد آلیاژهای تیتانیوم در محلول‌های فیزیولوژیک استفاده شده و نتایج بسیار خوبی را دربر داشته است [۱۵ و ۱۸]. نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی شده با این مدار معادل در شکل ۹ نشان داده شده است. مبنای مهم این مدل این است که فیلم رویین تشکیل شده روی نمونه شامل دو لایه مانع داخلی^۲ و لایه متخلخل بیرونی^۳ است. گزارش شده است که لایه مانع داخلی بصورت کریستاله است در حالی که لایه متخلخل بیرونی آمورف است [۲۱]. در این مدار معادل R_{et} نشان دهنده مقاومت الکترولیت است و R_2 و R_3 به ترتیب مقاومت انتقال بار^۴ در مورد لایه های داخلی و خارجی را نشان می‌دهند. با توجه به اینکه در این نمونه‌ها رفتار خازنی ایده‌ال وجود ندارد، از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده می‌شود. امپدانس الکتروشیمیایی عنصر فاز ثابت بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$$Z_{CPE} = [C(j\omega)]^{-n}^{-1}$$

که در آن، Z_{CPE} امپدانس، J ریشه دوم -1 ، ω فرکانس، C ظرفیت خازنی و n مقداری است که به دلیل توزیع غیریکنواخت جریان ناشی از غیریکنواختی‌های سطحی و عیوب موجود در سطح بین ۱ تا -1 تغییر می‌کند [۱۵]. مقدار n برابر با ۱ به معنای خازن ایده‌ال، مقدار برابر با صفر به معنای مقاومت ایده‌ال و مقدار -1 به معنای القاگر خالص است [۱۸]. در مدار معادل مورد استفاده در شکل ۹ دو جزو $CPE1$ و $CPE2$ به ترتیب نشان دهنده عنصر فاز ثابت لایه داخلی و لایه خارجی است. پارامترهای مدار الکتریکی معادل مورد استفاده که از طریق نرم‌افزار ZView استخراج شده در جدول ۴ ارائه شده است. در این جدول کمیته بنام توان دوم چی^۵ (χ^2) ارائه شده که



شکل ۸. منحنی‌های بد فلز پایه (BM) و نمونه عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی شده (FSP) در محلول رینگر و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد.

از طرف دیگر با توجه به نمودار بد-فاز شکل ۷ الف، نمونه فلز پایه دامنه فرکانسی وسیع‌تری را در زاویه فازی ماکزیمم تجربه می‌کند که این نشان‌دهنده پایداری بیشتر فیلم رویین تشکیل شده روی فلز پایه نسبت به نمونه عملیات سطحی شده است [۱۹].

به منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر از رفتار لایه رویین تشکیل شده روی سطح نمونه‌ها از مدل‌سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی و انطباق آن با یک مدار معادل بهره گرفته شده است. برای این منظور مدار مدل معروفی که اولین بار توسط پان^۱ و همکارانش [۲۰] ارائه شده

² barrier like inner layer

³ porous outer layer

⁴ - Charge Transfer Resistance

⁵ - chi-squared

¹ - Pan

وبتا است. در این آلیاژ عنصر آلومینیوم پایدارکننده فاز آلفا و عنصر وانادیوم پایدارکننده فاز بتا است. مطالعات صورت گرفته توسط عطاپور و همکارانش [۸] نشان داده است که فاز بتا دارای مقاومت خوردگی پایین تری نسبت به فاز آلفا است. حضور وانادیوم در فاز بتا و انحلال راحت تر این عنصر در محلول های آبی عامل اصلی افت مقاومت خوردگی فاز بتای آلیاژ Ti-6Al-4V معرفی شده است [۸].

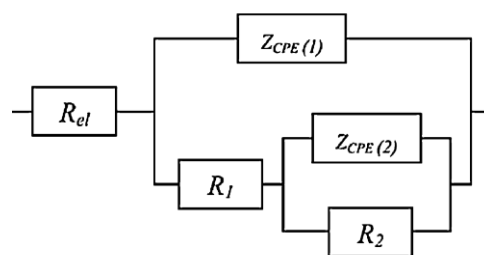
در نمونه ای که تحت عملیات سطحی اصطکاکی-اغتشاشی قرار گرفته، فازهای آلفا و بتا دارای شرایط کاملاً غیر تعادلی هستند. از طرف دیگر توزیع وانادیوم در فازهای آلفا و بتا و نبودن زمان کافی برای نفوذ وانادیوم به فاز بتا باعث افت مقاومت خوردگی شده است. در این شرایط وانادیوم در لایه رویین تشکیل شده روی فازهای آلفا و بتا بصورت جزایر کوچکی وارد شده و باعث بدتر شدن رویین شدن نمونه می گردد. بر اساس مطالعات کودارو و همکارانش [۲۳] فصل مشترک آلفا/بتا به عنوان مناطق مستعد به خوردگی عمل می کنند. با این ملاحظات، افزایش فصل مشترک های آلفا/بتا در نمونه اصطکاکی اغتشاشی شده نیز عامل دیگری است که باعث افت مقاومت خوردگی این نمونه شده است.

جدول ۴. پارامترهای بدست آمده بر اساس مدل سازی لایه

رویین تشکیل شده روری سطح نمونه فلز پایه و نمونه عملیات سطحی شده. (R_p) مقاومت محلول، (R_p) مقاومت پلاریزاسیون، ZCPE بخش خازنی با فاز ثابت.

Parameters	BM	FSP
$R_{el} (\Omega cm^2)$	۲۷/۲ (۴/۳)	۱۱/۵ (۰/۷)
$Z_{CPE(1)} (\mu F cm^{-2})$	۵/۹ (۰/۳)	۲۱ (۰/۷)
$Z_{CPE(2)} (\mu F cm^{-2})$	۶/۲ (۴/۷)	۲۸۱ (۸۲)
n_1	۰/۸۹۱	۰/۹۲۷
n_2	۰/۹۴۰	۰/۴۸۹
$R_1 (\Omega cm^2)$ (porous)	۱۸۴ (۶۰)	۵۰۰۰۰ (۳۰۰۰)
$R_2 (\times 10^6 \Omega cm^2)$ (barrier)	۱/۷ (۱/۴)	۰/۵۷ (۰/۳)
$\chi^2 (\times 10^{-4})$	۲۳	۸/۷

کیفیت انطباق نتایج آزمایشگاهی و مدل سازی را نشان می دهد. اگر مقدار این کمیت بین 10^{-3} - 10^{-4} باشد، به معنای انطباق عالی نتایج آزمایشگاهی و نتایج مدل سازی است و نشان می دهد که مدار معادل مورد بررسی توانسته است به خوبی رفتار الکتروشیمیایی سطح نمونه را شبیه سازی کند [۲۲].



شکل ۹. مدار معادل استفاده شده در این پژوهش.

با توجه به نتایج حاصل از انطباق مدار معادل که در جدول ۴ ارائه شده، لایه مانع داخلی نمونه پس از عملیات سطحی ناهمگن تر است (n_2 کمتر). از طرف دیگر به دلیل بالاتر بودن مقدار $Z_{CPE(2)}$ برای نمونه عملیات سطحی شده ($Z_{CPE(2)}=281$)، نتیجه می شود که ضخامت لایه مانع در این نمونه کمتر است. با توجه به اینکه لایه مانع داخلی نقش اصلی را در ایجاد مقاومت به خوردگی ایفا می کند، پس می توان استنباط کرد که عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی باعث افت مقاومت به خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V در محلول رینگر شده است.

با توجه به نمودارهای پتانسیودینامیک شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده می شود که آلیاژ Ti-6Al-4V پس از اعمال فرآیند سطحی اصطکاکی-اغتشاشی دارای مقاومت خوردگی پایین تری نسبت به فلز پایه عملیات نشده است. این تفاوت رفتاری را می توان بر اساس حضور عناصر آلیاژ مختلف مورد بحث قرار داد. عناصر آلیاژی با ورود به لایه رویین تشکیل شده روی آلیاژهای تیتانیوم مشخصات آن را به شدت تحت تاثیر قرار می دهند [۱۴]. آلیاژ Ti-6Al-4V یک آلیاژ دوفازی شامل فازهای آلفا

نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V قبل و بعد از عملیات سطحی اصطکاکی- اغتشاشی پرداخته شده است. آزمون‌های خوردگی شامل آزمون پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای 37°C انجام شد. نتایج زیر از این پژوهش بدست آمده است:

۱- آلیاژ Ti-6Al-4V قبل و بعد از عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی دارای رفتار روئین شدن خودبخود بوده و تا پتانسیل‌های بالا، در حدود ۳ ولت حالت روئین خود را حفظ کرده‌اند. همچنین هر دو نمونه فلز پایه و نمونه عملیات شده دارای دانسیته جریان خوردگی و دانسیته جریان روئین پایین به ترتیب از مرتبه 10^{-7} و 10^{-6} آمپر بر سانتی‌متر مربع بوده‌اند.

۲- بر اساس نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی، عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی باعث افت مقاومت خوردگی و افزایش دانسیته جریان روئین شدن برای آلیاژ Ti-6Al-4V شده است.

۳- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که فیلم روئین تشکیل شده روی سطح نمونه‌ها شامل دو لایه مانع داخلی و لایه متخلخل خارجی است. مدل معروف پان انطباق عالی از رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول رینگر نشان داد.

۴- بر اساس نمودارهای نایکویست، مقاومت پلاریزاسیون نمونه پس از عملیات سطحی اصطکاکی اغتشاشی کاهش یافت. همچنین، با توجه به نمودارهای بد، نمونه فلز پایه دامنه فرکانسی وسیع‌تری را در زاویه فازی ماکزیمم تجربه کرده است که حاکی از پایداری بیشتر فیلم روئین تشکیل شده روی فلز پایه نسبت به نمونه عملیات سطحی شده بوده است.

سپاسگزاری

نویسنده این مقاله بر خود لازم می‌داند از زحمات پروفسور فرانکل رییس مرکز خوردگی فونتانو در دانشگاه ایالتی اوهایوی آمریکا که زمینه انجام این پژوهش را فراهم نموده است قدردانی کند. همچنین از زحمات پروفسور ویلیامز و دکتر پیلچاک به علت راهنمایی‌ها و تامین مواد لازم قدردانی می‌گردد.

منابع

1. R. Mishra, M. Mahoney, S. McFadden, N. Mara and A. Mukherjee, *High strain rate superplasticity in a friction stir processed 7075 Al alloy*, Scripta Materialia, 42(1999)163-168.
2. R. Mishra and M. Mahoney, *Friction stir processing: A new grain refinement technique to achieve high strain rate superplasticity in commercial alloys*, Materials Science Forum, 507(2001)357-359.
3. Z. Ma, R. Mishra and M. Mahoney, *Superplastic deformation behaviour of friction stir processed 7075Al alloy*, Acta Materialia, 50(2002)419-4430.
4. R. Mishra, Z. Ma and I. Charit, *Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite*, Materials Science and Engineering: A, 341(2003)307-310.
5. A. Pilchak, M. Juhas, and J. Williams, *Microstructural changes due to friction stir processing of investment-cast Ti-6Al-4V*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38(2007)401-408.
6. P. Berbon, W. Bingel, R. Mishra, C. Bampton and M. Mahoney, *Friction stir processing: a tool to homogenize nanocomposite aluminum alloys*, Scripta Materialia, 44(2001)61-66.
7. M. Long and H. J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective*, Biomaterials, 19(1998)1621-1639.
8. M. Atapour, A. Pilchak, G. Frankel, J. Williams, M.H Fathi, and M. Shamanian, *Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V with Different Thermomechanical Treatments and Microstructures*, Corrosion, 66 (2010) 065004-065009.

9. M. Atapour, A. Pilchak, G. Frankel and J. Williams, *Corrosion behaviour of investment cast and friction stir processed Ti-6Al-4V*, Corrosion Science, 52(2010)3062-3069.
10. F. Gil, M. Ginebra, J. Manero and J. Planell, *Formation of α -Widmanstätten structure : effect of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti-6Al-4V alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 329 (2001)142-152.
11. I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, V. Panić and M. Rakin, *Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution*, Corrosion Science, 53(2011)796-808.
12. N. Oliveira and A. Guastaldi, *Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications*, Acta Biomaterialia, 5 (2009) 399-405.
13. K. D. Silverman, *Derivation and application of EMF-pH diagrams*, NACE, Houston, TX, 1986, 117.
14. S. Yu and J. Scully, *Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparison to other biomedical implant alloys*, Corrosion, 53(1997)965-976.
15. W. Osório, A. Cremasco, P. Andrade, A. Garcia, and R. Caram, *Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications*, Electrochimica Acta, 55(2010)759-770.
16. T. Silva, J. Rito, A. Simoes, M. Ferreira, M. Belo, and K. Watkins, *Electrochemical characterisation of oxide films formed on Ti-6Al-4V alloy implanted with Ir for bioengineering applications*, Electrochimica Acta, 43(1998)203-211.
17. J. Gonzalez and J. Mirza-Rosca, *Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 471(1999)109-115.
18. A. Shukla and R. Balasubramaniam, *Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CPTi, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid*, Corrosion Science, 48(2006)1696-1720.
19. R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith, and R. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc(2003).
20. J. Pan, D. Thierry, and C. Leygraf, *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application*, Electrochimica Acta, 41(1996)1143-1153.
21. I. Demetrescu, B. Popescu, and D. Ionita, *The stability of TiAlV alloy in simulated biologicals*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 448(2006)103-113.
22. S. Assis, S. Wolynec, and I. Costa, *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*, Electrochimica Acta, 51(2006)1815-1819.
23. E. Codaro, R. Nakazato, A. Horovistiz, L. Ribeiro, R. Ribeiro, L. Hein, *An image analysis study of pit formation on Ti-6Al-4V*, Materials Science and Engineering A, 341(2003) 202-210.