بررسی اثر پارامترهای زمان و دمای عملیات حرارتی آنیل اولیه بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیم حاصل از آندایزینگ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V

آتنا واعظی فر[1]، فاطمه نظری[1]، علیرضا غلامی پشتهانی[1]، حسین آقاجانی[1*]

[1] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* نویسنده مسئول: haghajani@iust.ac.ir

چکیده آلیاژ دو فازی Ti-6Al-4V به دلیل خواص مکانیکی مناسب و زیست‌سازگاری مطلوب، کاربرد گسترده‌ای در صنایع پیشرفته و تجهیزات پزشکی دارد؛ با این حال، پایداری الکتروشیمیایی لایه اکسیدی طبیعی آن در محیط‌های حاوی یون کلرید محدود است. در این پژوهش، اثر دما و زمان عملیات حرارتی آنیل اولیه بر ریزساختار زیرلایه، مورفولوژی پوشش‌های نانومتخلخل TiO_2 حاصل از آندایزینگ و رفتار خوردگی آن‌ها بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۱، ۲ و ۳ ساعت تحت اتمسفر آرگون آنیل شدند. سپس، پوشش‌های آندی در الکترولیت پایه اتیلن‌گلیکول حاوی آمونیم فلوئورید (NH_4F)، تحت ولتاژ ثابت ۳۰ ولت و به مدت ۹۰ دقیقه سنتز شدند. ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و رفتار خوردگی آن‌ها با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl ارزیابی شد. کمترین چگالی جریان خوردگی اندازه‌گیری‌شده در میان نمونه‌های بررسی‌شده در نمونه آنیل‌شده در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حاصل شد که کمترین I_{corr} و مثبت‌ترین E_{corr} را نشان داد.

کلید واژگان آلیاژ Ti-6Al-4V، آندایزینگ الکتروشیمیایی، عملیات حرارتی آنیل، نانولوله‌های TiO_2، مقاومت به خوردگی، ریزساختار دو فازی

نسخه پیش انتشار

۱. مقدمه

فلز تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر چگالی کم، نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی ذاتی و زیست‌سازگاری مطلوب، جایگاه ویژه‌ای را در صنایع مهندسی، پزشکی و شیمیایی به خود اختصاص داده‌اند [۱]. در میان آلیاژهای مختلف تیتانیم، آلیاژ Ti-6Al-4V به عنوان پرمصرف‌ترین آلیاژ دو فازی (α+β) شناخته می‌شود [۲]. این آلیاژ در حالت تعادل ترمودینامیکی و در دمای اتاق، متشکل از فاز α (پایدار شده با آلومینیم) و فاز β (پایدارشده با وانادیم) است [۳]. با وجود مقاومت به خوردگی اولیه مناسب که ناشی از تشکیل خودبه‌خودی لایه اکسیدی نازک و طبیعی بر روی سطح تیتانیم است، این آلیاژ در محیط‌های خورنده شدید موضعی، نظیر محلول‌های حاوی یون‌های کلرید، مستعد شکست لایه پسیو و بروز خوردگی‌های موضعی از جمله خوردگی حفره‌ای و شیاری است [۴, ۵]. از سوی دیگر، رهاسازی یون‌های سمی آلومینیم و وانادیم در اثر خوردگی طولانی‌مدت، می‌تواند چالش‌های جدی زیست‌سازگاری را ایجاد کند [۶].

به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها و بهبود همزمان خواص سطحی، روش‌های مختلف مهندسی سطح، از جمله پوشش‌های نفوذی، اصلاحات حرارتی و فرآیندهای ترمومکانیکی، توسعه یافته‌اند که با کنترل ریزساختار و ویژگی‌های لایه سطحی، می‌توانند پایداری و مقاومت مواد را در شرایط سرویس بهبود بخشند [۷]. در این میان، فرآیند الکتروشیمیایی آندایزینگ به عنوان یک روش متداول، کنترل‌شده و مقرون‌به‌صرفه برای ایجاد پوشش‌های تبدیلی اکسیدی محافظ (TiO_2) بر روی زیرلایه آلیاژ تیتانیم شناخته می‌شود [۸]. ایجاد لایه‌های اکسیدی نانوساختار (مانند نانولوله‌ها یا ساختارهای نانومتخلخل) در الکترولیت‌های حاوی یون فلوئورید، به دلیل افزایش چشمگیر نسبت سطح به حجم، علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی و سایش، می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی و زیست‌سازگاری آلیاژ را نیز بهبود بخشد [۹, ۱۰]. با این وجود، مورفولوژی، تراکم، یکنواختی و ساختار کریستالی پوشش آندی ایجاد شده تنها به پارامترهای فرآیند آندایزینگ وابسته نبوده، بلکه وضعیت ریزساختاری و انرژی سطحی زیرلایه نقش تعیین‌کننده‌ای در تشکیل و رشد پوشش‌ها ایفا می‌کنند [۱۱, ۱۲].

یکی از عوامل کلیدی که کمتر در کنار فرآیند آندایزینگ مورد بررسی قرار گرفته، وضعیت عملیات حرارتی و متالورژیکی زیرلایه پیش از اعمال پوشش است [۱۳]. آلیاژهای تیتانیم تولیدشده طی فرآیندهای مکانیکی مانند نورد، معمولا حاوی چگالی بالایی از عیوب کریستالی (نابجایی‌ها) و تنش‌های پسماند قابل توجه هستند که می‌تواند موجب ناهمگنی ساختاری و عدم یکنواختی واکنش‌های الکتروشیمیایی شود [۱۴]. عملیات حرارتی آنیل اولیه به عنوان راهکاری استاندارد برای تجزیه فازهای غیرتعادلی، حذف تنش‌های داخلی، تنظیم اندازه دانه و بازآرایی مرزدانه‌ها از طریق فرآیند نفوذ حالت جامد و تبلور مجدد به کار می‌رود [۱۵]. کنترل دقیق دو متغیر اصلی این فرآیند، یعنی دما و زمان عملیات حرارتی آنیل، مسیرهای نفوذ اتمی، تغییر ریزساختار و میزان توزیع فازهای α و β را تعیین می‌کند [۱۶]. اکسید تشکیل‌شده بر روی فاز β (غنی از وانادیم) در طول آندایزینگ پایداری کمتری نسبت به فاز α داشته و انحلال شیمیایی سریع‌تری را تجربه می‌کند؛ از این رو، نوع توزیع و ابعاد این فازها مستقیما بر مورفولوژی، یکنواختی و تخلخل پوشش آندی تاثیرگذار است [۱۷].

اگرچه مطالعات متعددی اثر عملیات حرارتی یا پارامترهای فرآیند آندایزینگ را به‌صورت مستقل بررسی کرده‌اند، بررسی ارتباط میان وضعیت متالورژیکی اولیه زیرلایه، مورفولوژی پوشش‌های آندی و رفتار خوردگی حاصل از آن‌ها همچنان به‌صورت نظام‌مند مورد توجه قرار نگرفته است [۱۲, ۲۰–۱۸]. ازاین‌رو، خلأیی در تبیین نقش وضعیت متالورژیکی اولیه زیرلایه بر کیفیت و مورفولوژی پوشش‌های آندی و عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها وجود دارد. نوآوری پژوهش حاضر در تبیین ارتباط میان شرایط عملیات حرارتی

نسخه پیش انتشار

آنیل پیش از آندایزینگ، تحولات ریزساختاری زیرلایه، مورفولوژی پوشش‌های TiO_2 و رفتار خوردگی آن‌ها در قالب یک رویکرد یکپارچه نهفته است. در این راستا، ویژگی‌های ریزساختاری، مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت تا ارتباط میان وضعیت متالورژیکی اولیه زیرلایه و عملکرد پوشش‌های آندی تبیین شود.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل آلیاژ تجاری تیتانیم گرید ۵ (Ti-6Al-4V) به صورت ورق با ضخامت ۰/۲۵ میلیمتر، اتیلن گلیکول (EG، مرک)، آمونیوم فلوئورید (NH_4F، مرک)، استون (مرک)، اتانول (مرک)، سدیم کلرید (NaCl، مرک) و آب مقطر دوبار تقطیر بودند. تمامی مواد شیمیایی بدون انجام عملیات خالص‌سازی یا فرآوری اضافی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲،۲. آماده‌سازی اولیه زیرلایه

از ورق آلیاژ تیتانیم گرید ۵ (Ti-6Al-4V) با ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ با روش طیف‌سنجی نشر جرقه‌ای (SES) با دستگاه آلمانی Oxford GmbH مدل FONDRY Master Smart تعیین و در جدول۱ ارائه شده است. ورق اولیه با استفاده از برش مکانیکی به ابعاد ۱×۳ سانتی‌مترمربع آماده شد. سپس، با هدف حذف ناهمواری‌های لبه‌ای و جلوگیری از تمرکز موضعی میدان الکتریکی در طی فرآیند آندایزینگ، تمامی زوایا و لبه‌های نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده صیقل داده‌شدند.

جدول ۱. نتایج طیف‌سنجی نشر جرقه‌ای زیرلایه مورد استفاده برای پوشش‌دهی.

Si	Mn	Al	Cr	Mo	Fe	Sn
۰/۰۰۳	□۰/۰۰۱	۶/۶۲۴	□۰/۰۰۱	□۰/۰۱	□۰/۰۰۱	□۰/۰۱
Zr	V	C	Pd	Nb	Cu	Ti
□۰/۰۱	۳/۹۴۶	□۰/۰۱	□۰/۰۱	□۰/۰۱	□۰/۰۰۱	۸۹/۳۹۶

۳،۲. عملیات حرارتی آنیل

به منظور انجام عملیات حرارتی آنیل، نمونه‌ها پس از آماده‌سازی اولیه در یک کوره تیوبی شرکت آذرکوره مدل TF5/25 تحت اتمسفر گاز آرگون قرار گرفتند. عملیات حرارتی با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و نمونه‌ها در زمان‌های ۱، ۲ و ۳ ساعت در دمای مورد نظر نگهداری شدند. شرایط عملیات حرارتی و کدگذاری نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. پس از پایان عملیات، نمونه‌ها از کوره خارج شده و در هوای آزاد تا دمای محیط سرد شدند. همچنین از یک نمونه بدون عملیات حرارتی با کد ۰ به عنوان نمونه مرجع استفاده شد.

جدول ۲. کدگذاری نمونه‌ها بر اساس شرایط عملیات حرارتی آنیل.

متغیرها / کد نمونه	دمای عملیات حرارتی آنیل (°C)	زمان عملیات حرارتی آنیل (h)
۰	۰	۰
۱	۵۰۰	۱
۲	۵۰۰	۲

نسخه پیش انتشار

۳	۵۰۰	۳
۴	۶۰۰	۱
۵	۶۰۰	۲
۶	۶۰۰	۳
۷	۷۰۰	۱
۸	۷۰۰	۲
۹	۷۰۰	۳

۴،۲. آماده سازی سطح پیش از آندایزینگ

پس از عملیات حرارتی آنیل، لایه‌های اکسیدی تشکیل‌شده بر سطح نمونه‌ها بااستفاده از کاغذهای کاربید سیلسیم (SiC) از شماره ۴۰۰ تا ۳۰۰۰ حذف شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۸ دقیقه در استون و ۳ دقیقه در اتانول، تحت امواج فراصوت، شست‌وشو شدند تا آلودگی‌ها و ذرات باقی‌مانده از سطح حذف شوند. پس از خشک‌کردن، سطح پشتی و لبه‌های نمونه‌ها با استفاده از رزین عایق پوشش داده شد تا تنها سطح مورد نظر در فرآیند آندایزینگ در تماس با الکترولیت قرار گیرد.

۵،۲. فرآیند آندایزینگ

جهت آماده‌سازی الکترولیت، ۰/۳۸ گرم آمونیوم فلوراید در ۵ میلی لیتر آب مقطر در دمای محیط حل شد. در ادامه، ۴۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول به آن اضافه شد. پوشش‌دهی آندی در یک سلول الکتروشیمیایی دو الکترودی انجام شد که در آن، آلیاژ Ti-6Al-4V به عنوان آند و یک قطعه‌ی گرافیتی به عنوان کاتد تعبیه شدند و از منبع تغذیه ساخت شرکت IPC استفاده شد. فاصله بین‌الکترودها در مقدار ثابت ۱/۵ سانتی‌متر و دمای فرآیند در محدوده ۵±۳۰ درجه سانتی‌گراد پایش گردید. فرآیند در پتانسیل ثابت ۳۰ ولت (V) به مدت ۹۰ دقیقه تحت همزدن با همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. پس از پایان فرآیند، نمونه‌ها با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در هوا خشک شدند.

۶،۲. مشخصه‌یابی

مطالعه مورفولوژی سطح و بررسی توزیع عنصری در لایه‌های اکسیدی پیش و پس از خوردگی، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Vega II XMU ساخت شرکت Tescan جمهوری چک، مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شد. از روش پراش پرتو ایکس (دستگاه Bruker مدل D8 Advance ساخت کشور آلمان) با هدف بررسی فازی نمونه بهینه استفاده شد. همچنین، عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نیز به کمک آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تافل (Tafel Polarization) در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم (NaCl) انجام شد. این آزمون با استفاده از دستگاه پتانسیو/گالوانواستات شرکت ایرانی به‌پژوه مدل BHP-2066 در یک سلول استاندارد سه الکترودی شامل الکترود کار (نمونه)، الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی پلاتین انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سه بار انجام شد و میانگین سه داده همراه با انحراف معیار گزارش شد. فیتینگ در محدوده ۲۵۰± میلی ولت نسبت به E_{corr} و توسز نرم افزار اوریجین انجام شد. خلاصه‌ای ا طبق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پس از آزمون خوردگی،ز روند انجام پژوهش در شکل ۱ ارائه شده است.

نسخه پیش انتشار



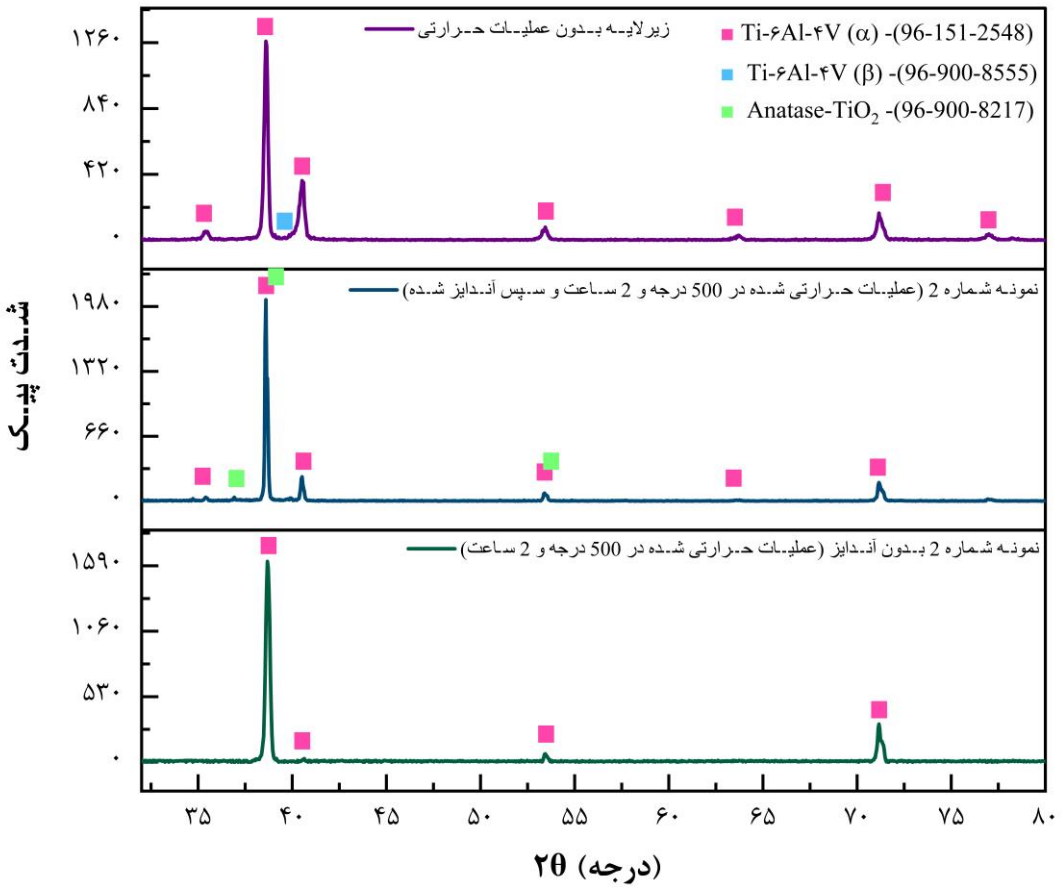
شکل ۱. خلاصه‌ای از روند انجام پژوهش

۳. نتایج و بحث

۱،۳. بررسی مورفولوژی سطح پس از فرآیند آندایزینگ

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه Ti-6Al-4V بدون عملیات حرارتی، زیرلایه آنیل‌شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت پیش از آندایزینگ، و نمونه آندایزشده در همین شرایط را نشان می‌دهد. بر اساس پیک‌های مشخص‌شده در شکل ۲، الگوی زیرلایه بدون عملیات حرارتی عمدتا شامل بازتاب‌های منتسب به فاز α است و یک بازتاب منتسب به فاز β نیز در آن مشخص شده است. پس از آنیل، بازتاب‌های اصلی منتسب به α همچنان مشاهده می‌شوند. بااین‌حال، مشخص‌نبودن بازتاب مستقل β در الگوی نمونه آنیل‌شده، می‌تواند نشانگر حذف و یا کاهش فاز β باشد. پس از آندایزینگ، بازتاب‌های اصلی زیرلایه همچنان در الگوی پراش حضور دارند. در کنار این بازتاب‌ها، ویژگی‌های پراشی ضعیفی منتسب به آناتاز TiO_2 مشخص شده‌اند که با حضور این ساختار بلوری در لایه آندی سازگار هستند. با توجه به نزدیکی برخی از این بازتاب‌ها به پیک‌های زیرلایه و شدت کم آن‌ها، تعیین مقدار آناتاز یا شناسایی قطعی سایر اجزای پوشش از این الگو امکان‌پذیر نیست. همچنین، مشاهده‌نشدن بازتاب مشخص روتایل، عدم وجود و یا حضور مقادیر بسیار اندک این فاز را نشان می‌دهد [۱۱, ۱۲].

پیش انتشار



شکل ۲. شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه Ti-6Al-4V بدون عملیات حرارتی، زیرلایه آنیل‌شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت پیش از آندایزینگ، و نمونه ۲ پس از آنیل و آندایزینگ.

۲,۳. بررسی مورفولوژی سطح پس از فرآیند آندایزینگ

به منظور ارزیابی کیفی تأثیر متغیرهای زمان و دمای عملیات حرارتی آنیل بر ویژگی‌های سطحی لایه‌های اکسیدی حاصل از فرآیند آندایزینگ، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر به‌دست‌آمده که در ادامه ارائه خواهند شد، امکان بررسی و مقایسه مستقیم مورفولوژی سطح، شامل تخلخل، یکنواختی ظاهری لایه‌های اکسیدی را برای نمونه‌ها با شرایط مختلف، فراهم می‌کنند. این تحلیل کیفی، مبنای ضروری برای درک کمی رفتارهای الکتروشیمیایی است. علت اهمیت این بررسی، تأثیر مستقیم مشخصه‌های سطحی از قبیل تراکم و اندازه‌ی حفره‌ها، بر ساز و کارهای نفوذ الکترولیت و در نتیجه مقاومت خوردگی نهایی پوشش است. سطح پس از فرآیند پوشش‌دهی به روش آندایزینگ در چهار نمونه تحت شرایط متفاوت آنیل اولیه، در شکل ۳ قابل مشاهده است.

ترد بودن زیرلایه یا وجود تنش داخلی بالا در ساختار آن، حین تشکیل پوشش اکسیدی، می‌توانند بلافاصله باعث ترک خوردن پوشش هنگام رشد شوند. این ترک‌ها مسیرهایی برای نفوذ الکترولیت به سمت فلز پایه ایجاد می‌کنند که در نهایت منجر به خوردگی می‌شود. عملیات حرارتی آنیل به طور کلی بر نمونه‌هایی که طی فرآیندهای شکل‌دهی تنش‌زا مانند نورد تولید شده باشند، به منظور

حذف یا کاهش تنش‌های پسماند انجام می‌شود. عملیات آنیل باعث ایجاد تغییرات اساسی در ریزساختار که بر خوردگی نمونه‌ها موثر است. به این صورت که مارتنزیت غیر تعادلی تجزیه شده و به ریزساختار تعادلی $\alpha + \beta$ تبدیل می‌شود. این دگرگونی، یکنواختی ریزساختار را به شدت افزایش می‌دهد. ساز و کار اصلی این فرآیند، نفوذ توده‌ای اتم‌ها است که امکان بازآرایی و حذف عیوب بلوری را فراهم می‌کند. این تغییرات مستقیما بر خواص مکانیکی آلیاژ تأثیر می‌گذارند. افزایش دمای عملیات حرارتی آنیل می‌تواند به کاهش بیشتر تنش‌های ناشی از فرآیندهای پیشین کمک کند. آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز ممکن است از طریق کاهش این تنش‌ها و تغییرات ریزساختاری، بر شکل‌پذیری آلیاژ تأثیر بگذارد [۲۱, ۲۲].

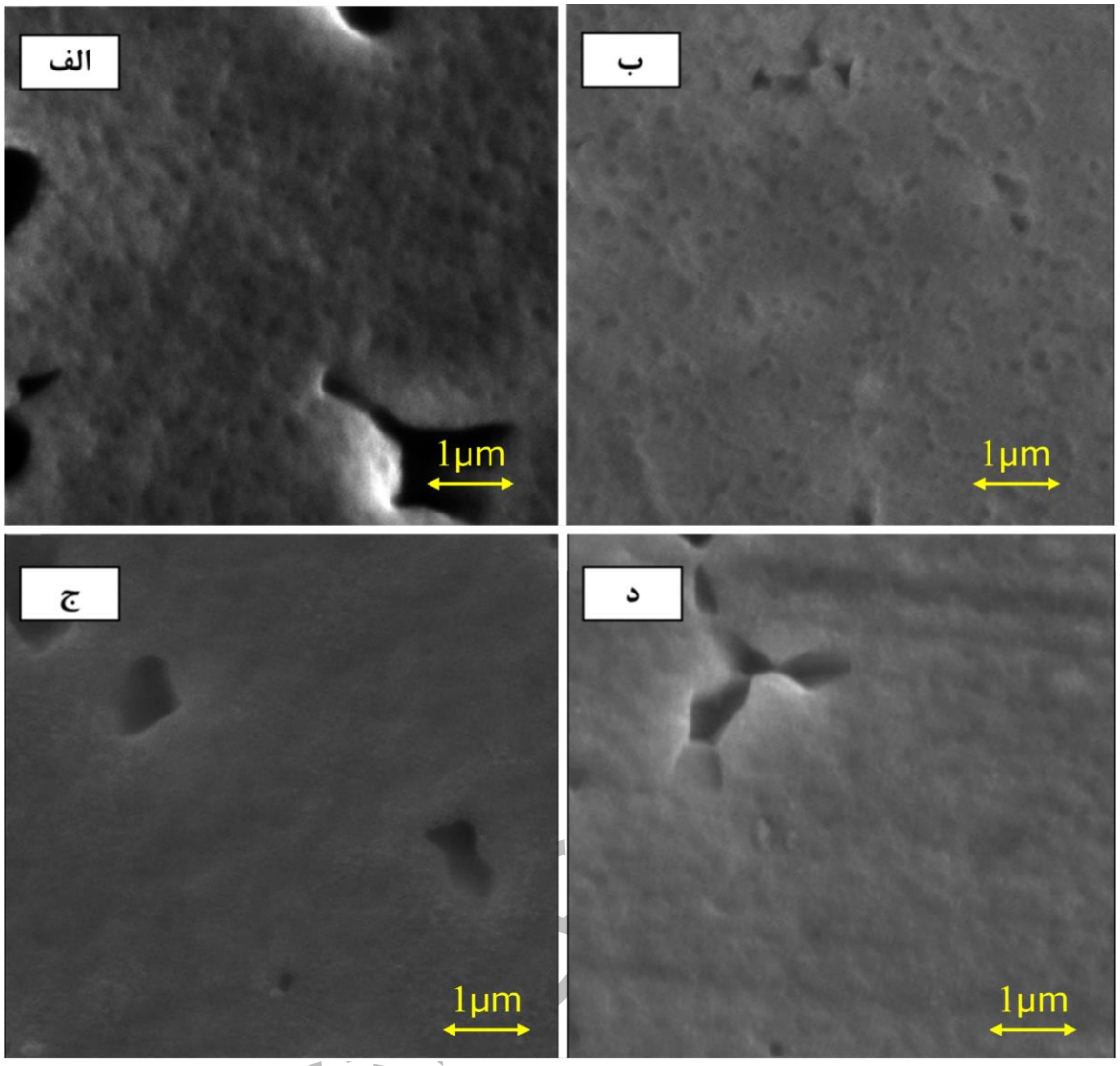
شکل۳-الف، مربوط به نمونه شماره ۲، بیشترین میزان تختخل سطح را دارا است. به نظر می‌رسد سطح این نمونه دارای حفرات و تخلخل‌های ریز نسبتا یکنواخت است. این در حالی است که در شکل ۳-ب، که مربوط به نمونه ۳ است، میزان تخلخل‌ها کمتر و ناهمگن‌تر و کمی غیر یکنواخت است. تفاوت شرایط عملیات حرارتی این دو نمونه تنها مربوط به متغیر زمان بوده که مقادیر دما در آن‌ها ثابت و برابر ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و عملیات حرارتی این دو نمونه است. علت افزایش ناهمگنی سطح با افزایش زمان می‌تواند این باشد که اکسید سطحی اولیه رشد بیشتری داشته و به همین دلیل حین تشکیل لایه اکسیدی جدید کمی اختلال به وجود آمده است. به این ترتیب نمونه ۲ نسبت به نمونه ۳ پوشش یکنواخت‌تری را ارائه داده است.

در شکل ۳-ج، می‌توان مشاهده کرد که نمونه دارای پستی و بلندی و حفرات متعدد است. در سطح این نمونه برخلاف دو نمونه قبلی تخلخل‌های ریز و پراکنده وجود ندارد و پوشش یکنواخت قابل مشاهده است. تفاوت این نمونه با دو نمونه قبلی در افزایش دما عملیات حرارتی آنیل است. به نظر می‌رسد در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، حذف تنش‌های پسماند به طور کامل‌تری نسبت به دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بنابراین حفرات تشکیل شده در سطح نیز ابعاد کمتری دارند.

در شکل ۳-د، نمونه مربوط به دما ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. مورفولوژی سطح این نمونه طبق تصویر ناهمگن‌تر از نمونه ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و دارای حفرات بزرگتر است. دلیل این امر احتمالا، آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و رشد دانه‌های فاز β در این شرایط و همچنین کاهش نواحی مرزدانه به عنوان مسیرهای سریع‌تر نفوذ اتم‌ها و شروع اکسیداسیون است. مرز دانه‌ها، نابجایی‌ها و نواحی با تمرکز تنش، مکان‌های ترجیحی برای واکنش‌های الکتروشیمیایی هستند. پوشش با سرعت‌های مختلف در نقاط مختلف رشد می‌کند. این امر منجر به ایجاد پوششی غیر یکنواخت می‌شود [۲۱].

قطر میانگین حفرات منتخب در نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۹ به‌ترتیب حدود ۱/۲، ۰/۲۴، ۰/۷۰ و ۰/۹۵ میکرومتر بررسی شد.به نظر می‌رسد با افزایش فازهای β، پس از آندایزینگ، حفره‌های کوچکی روی سطح نانومتخلخل مشاهده می‌شود. دلیل این پدیده این است که اکسید تشکیل شده روی نواحی غنی از وانادیم، پایداری کمتری در محلول آندایزینگ دارد و سریع‌تر حل می‌شود. پس از حل شدن این اکسید، لایه آندی بر روی زمینه α اولیه که در زیر قرار دارد رشد می‌کند و یک لایه نانو متخلخل فرو رفته در کف یعنی ناحیه‌ای که قبلا فاز β وجود داشته، مشاهده می‌شود [۲۳, ۲۴].

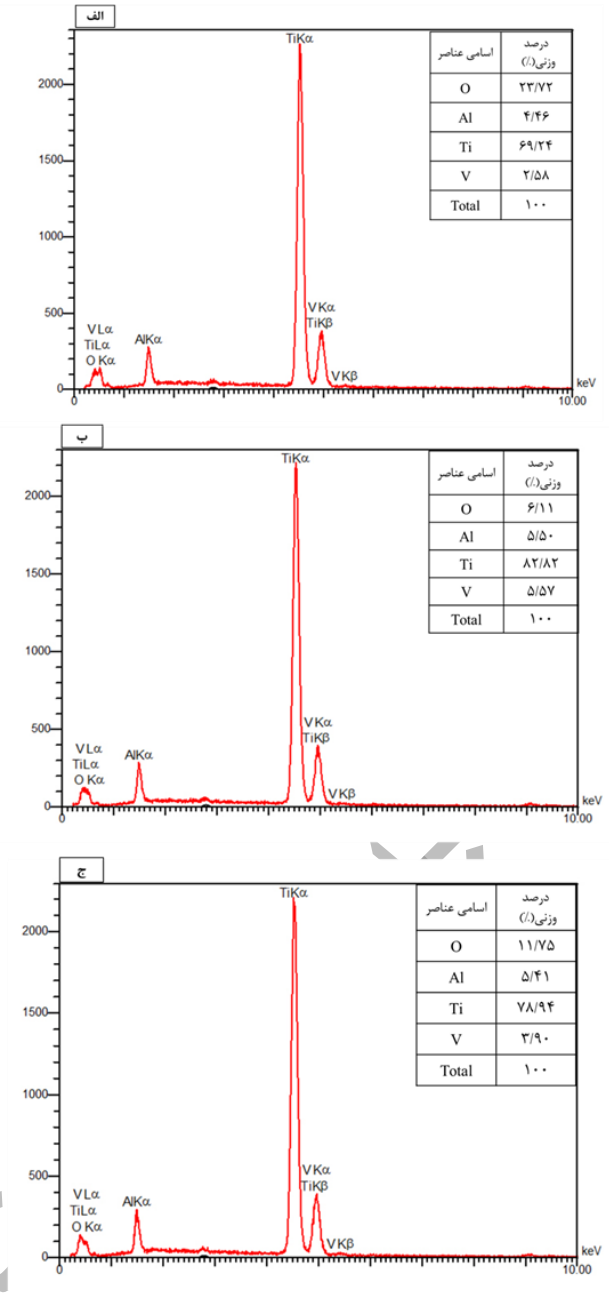
نسخه پیش انتشار



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به الف) نمونه ۲، ب) نمونه ۳، ج) نمونه ۴ و د) نمونه ۹.

۲،۳. بررسی ترکیب شیمیایی لایه‌های اکسیدی

برای تعیین ترکیب شیمیایی و ضخامت لایه‌های اکسیدی تشکیل شده، از طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس، استفاده شد. این مشخصه‌یابی به منظور شناسایی عناصر موجود در سطح نمونه‌ها مانند اکسیژن، تیتانیم، آلومینیم و وانادیم انجام شد. داده‌های حاصل، اطلاعاتی درباره ضخامت پوشش نیز فراهم می‌کنند. در ادامه، ارتباط بین ترکیب شیمیایی، میزان ضخامت لایه ایجاد شده و خواص مقاومت به خوردگی آن، مورد بحث قرار گرفت. نتایج کمی این مشخصه‌یابی در قالب طیف‌ها و جداول در شکل ۴ ارائه شده است. همان طور که از داده‌های جدول‌های رسم شده در شکل ۴ قابل مشاهده است، میزان اکسیژن موجود در پوشش نمونه ۴ نسبت به نمونه ۵، حدود چهار برابر است. دو نمونه ۴ و ۵ هر دو تحت دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده‌اند. تفاوت این دو نمونه در مدت زمان فرآیند آنیل است. نمونه ۴ به مدت ۱ ساعت و نمونه ۵ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گرفته‌اند. به نظر می‌رسد با کاهش زمان عملیات حرارتی آنیل میزان اکسیژن موجود در پوشش افزایش یافته است. احتمالا به دلیل ریزدانه‌تر بودن زیرلایه با کاهش زمان و نتیجتا افزایش مرزدانه‌ها به عنوان مکان‌های ترجیحی واکنش‌های الکتروشیمیایی، میزان نفوذ یون‌ها افزایش یافته و میزان اکسید تشکیل شده بیشتر می‌شود.



شکل ۴. نتایج مشخصه‌یابی طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس؛ الف) نمونه ۴، ب) نمونه ۵ و ج) نمونه ۸.

نمونه ۸ مربوط به نمونه‌ای است که در دما ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. با مقایسه نتایج دو شکل ۴-ب و ۴-ج که مربوط به دو نمونه ۵ و ۸ است، به نظر می‌رسد میزان اکسیژن موجود در پوشش نمونه ۸ حدود دو برابر نمونه ۵ است. شرایط این دو نمونه در مدت زمان عملیات آنیل ثابت و برابر ۲ ساعت بوده و تفاوت این دو در دمای این عملیات است. احتمالا با افزایش دما عملیات حرارتی آنیل، میزان اکسیژن موجود در پوشش افزایش می‌یابد. با مقایسه درصد اکسیژن سطحی نمونه‌ها می‌توان بیشتر بودن ضخامت پوشش ایجاد شده را تخمین زد.

۳،۳. نمودار جریان-زمان فرآیند آندایزینگ در شرایط ولتاژ ثابت

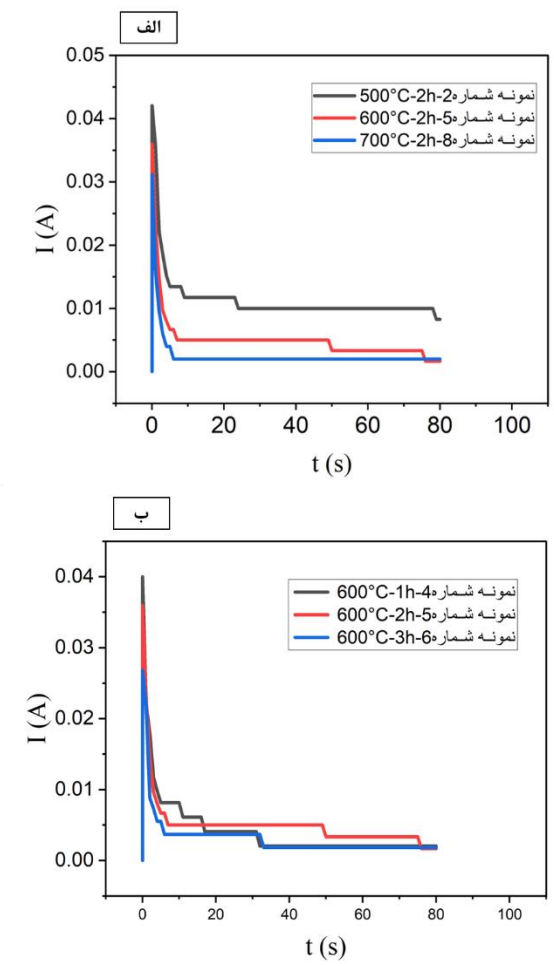
به منظور درک خواص نهایی پوشش اکسیدی و ارتباط آن با متغیرهای عملیات حرارتی آنیل، بررسی سینتیک و ساز و کار تشکیل

لایه در حین فرآیند آندایزینگ ضروری است. در روش آندایزینگ با پتانسیل ثابت، منحنی‌های جریان-زمان اطلاعاتی درباره نرخ رشد، یکنواختی و مورفولوژی لایه اکسیدی در حال تشکیل ارائه می‌دهند. در این پژوهش فرآیند پوشش‌دهی به روش آندایزینگ با شرایط ولتاژ ثابت و جریان متغیر انجام شد. برر سی روند تغییر جریان در نمودار جریان-زمان با ا ستفاده از قانون اهم قابل توجیه ا ست. قانون اهم در رابطه ۱ ارائه شده ا ست. طبق این رابطه در شرایطی که ولتاژ فرآیند ثابت ا ست، متغیرهای جریان و مقاومت طوری تغییر می‌کنند که در نهایت حا صل ضرب مقادیر مقاومت و جریان ثابت باقی بماند. بنابراین با افزایش مقاومت، جریان در سیستم کاهش می‌یابد و همین طور بالعکس [۲۵].

رابطه ۱ $$V = IR$$

نمودارهای جریان-زمان نمونه‌ها، طی فرآیند آندایزینگ در شکل ۵ ارائه شده است. به دلیل واکنش‌های شیمیایی تشکیل و انحلال لایه اکسیدی، تغییراتی در روند نمودار جریان-زمان رخ داد. در این نمودار سه مرحله قابل مشاهده است. در مرحله اول، یک لایه متراکم اکسیدی روی سطح زیر لایه تشکیل شده که منجر به کاهش سریع جریان همزمان با افزایش ضخامت لایه اکسید می‌شود. به دلیل افزایش مقاومت ناشی از افزایش ضخامت لایه اکسیدی، این مرحله با افت شدید جریان در نمودار جریان-زمان، نمایان شد. همزمان، حضور یون‌های فلوئورید در الکترولیت موجب انحلال سطحی لایه اکسیدی متراکم و ایجاد حفرات با توزیع غیر یکنواخت می‌شود. در ادامه، یک تعادل بین دو ساز و کار شکل می‌گیرد؛ از یک طرف اکسیداسیون الکتروشیمیایی به رشد اکسید در کف این حفره‌ها ادامه می‌دهد و از سوی دیگر، انحلال شیمیایی توسط فلوئورید به صورت جانبی دیواره‌ها را خورده و لایه متراکم اولیه را به تدریج حل می‌کند. در نتیجه رقابت بین واکنش‌های تشکیل لایه اکسیدی و انحلال آن، رشد حفرات و تثبیت جریان در یک سطح تقریبا ثابت پس از افت اولیه اتفاق می‌افتد [۱۹].

نسخه پیش انتشار



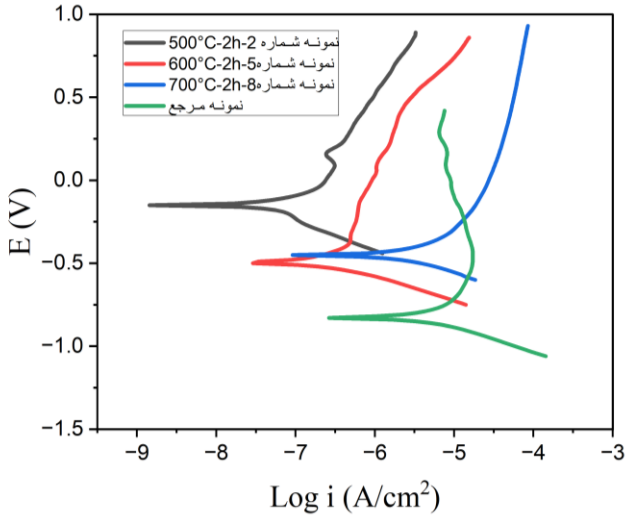
شکل۵. نمودارهای جریان بر حسب زمان فرآیند آندایزینگ، الف) بررسی تاثیر متغییر دما عملیات حرارتی آنیل برای سه نمونه ۲، ۵ و ۸ و ب) بررسی تاثیر متغییر زمان عملیات حرارتی آنیل برای سه نمونه ۴، ۵ و ۶.

در شکل ۵-الف، نمودارهای جریان-زمان برای سه نمونه ۲، ۵ و ۸ نشان داده شده است. در این سه نمونه به منظور برر سی تاثیر متغیر دما بر رفتار سینتیکی پوشش در سه حالت ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد، متغیر زمان ثابت و برابر با ۲ ساعت در نظر گرفته شده است. همان طور که در شکل قابل مشاهده است بالاترین بیشینه جریان مربوط به نمونه ۲ با دما ۵۰۰ درجه سانتی گراد با مقدار ۰/۰۴۲ آمپر است. همچنین پایین ترین بیشینه جریان مربوط به نمونه ۸ با دما ۷۰۰ درجه سانتی گراد ۰/۰۳۱۲ آمپر است. شیب تندتر نمودار نمایانگر مقاومت کمتر زیرلایه و رشد سریع تر است. احتمالا با افزایش دما عملیات حرارتی آنیل، مقاومت اولیه زیرلایه افزایش می یابد و از این طریق سرعت رشد لایه اکسیدی کاهش می یابد. به نظر می رسد بیشینه جریان بالاتر در نمودار جریان-زمان نمایانگر شروع سریع تر فرآیند اکسیداسیون در سطح زیرلایه است. بر اساس شکل ۵-الف، جریان پایدار نمونه ۲ با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد با مقدار ۰/۰۱ آمپر بیشتر از دو نمونه دیگر بوده و کمترین جریان پایدار متعلق به نمونه ۸ با دما ۷۰۰ درجه سانتی گراد با میزان ۰/۰۰۲ آمپر است. جریان پایدار بالاتر ممکن است مربوط به نمونه‌ای با ضخامت کمتر و تخلخل بیشتر و در نتیجه مقاومت پایین تر باشد. احتمالا در این نمونه‌ها به ترتیب با افزایش دما آنیل اولیه، ضخامت پوشش نهایی افزایش یافته است. در شکل ۵-ب، نمودارهای جریان بر حسب زمان برای سه نمونه ۴، ۵ و ۶ ارائه شده است. در این شکل به منظور بررسی تاثیر متغیر

زمان، متغیر دما ثابت و برابر با مقدار ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است. به نظر می‌رسد بالاترین بیشینه جریان مربوط به نمونه ۴ با زمان ۱ ساعت با میزان ۰/۰۴ آمپر است. همچنین کمترین میزان بیشینه جریان مربوط به نمونه ۶ با مقدار ۰/۰۲۶۸ آمپر است. در این بخش مانند بخش قبلی احتمالا هر چه نمونه مدت زمان بیشتری تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گیرد، لایه اکسید پوشش زودتر شروع به تشکیل و رشد کرده و مقاومت کمتری از خود نشان می‌دهد. اما در نهایت با توجه به بالاتر بودن جریان پایدار نمونه ۵ با میزان ۰/۰۰۵ آمپر، به نظر می‌رسد ضخامت پوشش ایجاد شده نمونه ۵ بیش از نمونه ۴ و ۶ است.

۴،۳. ارزیابی خوردگی

ارزیابی عملکرد خوردگی نمونه‌ها، جهت تعیین کارایی فرآیندهای انجام‌شده روی آلیاژ Ti-6Al-4V ضروری است. به این منظور، آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل به عنوان روشی کمی برای سنجش مقاومت به خوردگی لایه‌های اکسیدی ایجاد شده، به کار گرفته شد. این بخش به ارائه و تحلیل نتایج حاصل از این آزمون می‌پردازد. هدف از این تحلیل، تعیین نرخ خوردگی و به دست آوردن متغیرهای پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی است. این متغیرها ارتباط مستقیمی با توانایی لایه اکسیدی در ایفای نقش به عنوان یک سد محافظ در محیط خورنده کلریدی دارد [۲۶, ۲۷]. نتایج این بخش امکان مقایسه عملکرد نمونه‌های مورد بررسی را فراهم کرده و به طور مستقیم تاثیرگذاری فرآیندهای عملیات حرارتی آنیل و آندایزینگ را در بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ پایه، نشان می‌دهد. در ادامه، منحنی‌های پلاریزاسیون به همراه جدول متغیرهای استخراج شده ارائه و به تفصیل مورد بحث قرار خواهند گرفت. شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های مرجع، ۲، ۵ و ۸ را نشان می‌دهد.



شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای بررسی تاثیر متغیر دمای عملیات حرارتی آنیل؛ چهار نمونه مرجع ۲، ۵ و ۸.

نمونه مرجع در این پژوهش نمونه‌ای بدون عملیات حرارتی آنیل در نظر گرفته شده‌است. در سه نمونه دیگر، متغیر زمان مقدار ۲ ساعت و ثابت در نظر گرفته شده تا به این وسیله بتوان تاثیر متغیر دمای عملیات حرارتی آنیل را بر خواص خوردگی پوشش حاصل از فرآیند آندایز، بررسی کرد. همان طور که از منحنی‌ها قابل مشاهده است با افزایش دمای عملیات، مقادیر چگالی جریان خوردگی به صورت لگاریتمی رو به افزایش است. نمونه ۲ با چگالی جریان $۸/۶۴۵۷\times۱۰^{-۸}$ آمپر بر سانتی‌مترمربع کمترین چگالی جریان را دارد که این مقدار پایین‌ترین مقدار اندازه‌گیری شده است. این نتیجه به نرخ خوردگی کمتر این نمونه نسبت داده می‌شود. علت سرعت خوردگی پایین‌تر در این لایه، احتمالا وجود تخلخل بیشتر در این ساختار لایه اکسیدی نسبت به دیگر نمونه‌ها است. در

مقابل، نمونه مرجع با مقدار چگالی جریان $۷/۳۹۶۱۰\times۱۰^{-۶}$ آمپر بر سانتی‌مترمربع نرخ خوردگی بالاتری را از خود نشان داده است. این رفتار را می‌توان به نفوذپذیری آسان یون‌ها از سطح آندایز شده، نسبت داد که احتمالا ناشی از مورفولوژی ناهمگن پوشش ایجاد شده در اثر عدم رفع تنش‌های پسماند و عیوب ریزساختاری در نمونه است. به نظر می‌رسد این ناهمگنی منجر به تجمع یون‌ها شده و در نهایت باعث نفوذ و تخریب لایه اکسیدی محافظ می‌شود [۲۰, ۲۸].

به نظر می‌رسد مقادیر پتانسیل خوردگی با کاهش دمای عملیات حرارتی آنیل، رو به افزایش است. بالاترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ۲ با مقدار ۰/۲۲۶۰- پتانسیل است. اما از طرفی لایه پسیو در این نمونه ناپایدارتر از نمونه‌های ۵ و ۸ است. احتمالا علت تخلخل بیشتر، ریزدانگی و تنش پسماند باقیمانده بیشتر زیرلایه حین تشکیل لایه اکسیدی است. نمونه ۸ در بخشی از محدوده آندی، تغییرات نسبتا محدود چگالی جریان را با افزایش پتانسیل نشان داد که می‌تواند با تداوم رفتار پسیو مرتبط باشد. بااین‌حال، چگالی جریان پسیو بالاتر این نمونه نشان می‌دهد که این رفتار الزاما به معنای عملکرد محافظتی بهتر پوشش نیست. علت اول ساختار درشت دانه زیرلایه، به نظر می‌رسد که کاهش تنش پسماند و درنتیجه کاهش مسیرهای مناسب برای خوردگی و علت دوم لایه اکسیدی چگال‌تر است. اما این نمونه چگالی جریان پسیو بالاتری را از خود نشان داده است که با سینتیک سریع انحلال لایه ایجاد شده روی سطح آندایز شده احتمالا مرتبط است. علت انحلال سریع‌تر لایه پسیو این نمونه، ممکن است افزایش میزان فاز β با افزایش دما عملیات حرارتی آنیل باشد. نواحی غنی از وانادیم، سریع‌تر خورده می‌شود [۲۳].

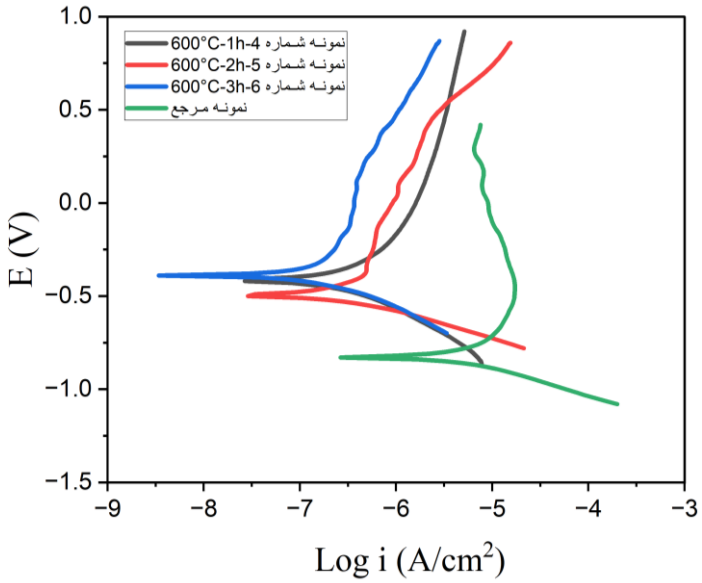
پوشش اکسیدی نمونه ۵ با پتانسیل خوردگی برابر با ۰/۴۷۹۵- پتانسیل و چگالی جریان خوردگی $۲/۲۹۰۹\times۱۰^{-۷}$ آمپر بر سانتی‌متر مکعب، مقاومت به خوردگی مطلوبی را ارائه داده است. از طرفی لایه پسیو نسبتا پایداری نیز دارد. علت این امر، می‌تواند رفع تنش‌های پسماند بدون رشد قابل توجه در اندازه دانه حین عملیات حرارتی آنیل باشد [۲۴].

شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های مرجع، ۴، ۵ و ۶ را نشان می‌دهد. در سه نمونه ۴، ۵ و ۶، متغیر دما مقداری ثابت و برابر با ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده تا بتوان تاثیر متغیر زمان عملیات حرارتی آنیل را بر خواص خوردگی پوشش حاصل از فرآیند آندایز، بررسی کرد. همان طور که قابل مشاهده است، در یک دمای ثابت، پتانسیل خوردگی نمونه‌ها با افزایش زمان عملیات حرارتی آنیل، افزایش می‌یابد. بیشترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ۶ با مقدار ۰/۳۴۱۴- پتانسیل است. نمونه مرجع بدون عملیات حرارتی، کمترین مقدار پتانسیل خوردگی را در این بین دارا است. همچنین مقادیر چگالی جریان خوردگی با افزایش زمان علیات حرارتی آنیل، رو به کاهش است. نمونه ۶ با مقدار $۱/۵۰۳۱\times۱۰^{-۷}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع کمترین مقدار چگالی جریان را در میان ۴ نمونه مذکور، دارد. به نظر می‌رسد با افزایش زمان عملیات حرارتی آنیل تنش پسماند به طور کامل‌تری رفع می‌شود؛ به همین دلیل احتمالا با افزایش زمان عملیات حرارتی آنیل سطح همگن‌تر شده و بنابراین مقاومت به خوردگی پوشش ایجاده شده بهبود می‌یابد.

در محدوده پسیو قابل مشاهده است که نمونه ۴ پوشش پسیو پایدارتری دارد. علت پایداری این لایه احتمالا به دلیل کمتر بودن فاز β نسبت به مدت زمان‌های دو و سه ساعت، است. طبق تحقیقات انجام شده توسط استپانو و همکاران [۲۹] با انجام عملیات حرارتی آنیل در مدت زمان یک ساعت و دما ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد تنش پسماند، کاهش می‌یابد. می‌توان انتظار داشت که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز افزایش زمان عملیات آنیل از یک به دو ساعت، منجر به رفع تقریبا کامل این تنش‌ها شود. افزایش بیشتر زمان به سه ساعت، بر اساس اصول ساز و کار نفوذ، تأثیر محسوسی در این امر نخواهد داشت. از طرفی طبق تحقیقات شن و همکاران [۲۴] دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پایین‌تر از دمای انتقال فاز م است؛ بنابراین درصد فاز بتا در سیستم تغییر محسوسی با زمان ندارد.

نسخه پیش انتشار

احتمالا تفاوت اصلی بین زمان‌های یک، دو و سه ساعت در دما ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در ریزساختار آن‌ها خواهد بود. ممکن است با افزایش زمان عملیات حرارتی آنیل، فرآیندهای نفوذی که وابسته به زمان است، امکان پیشروی بیشتری پیدا کنند. بر این اساس، پیش بینی می‌شود که با افزایش زمان آنیل از یک به سه ساعت، رشد بسیار جزئی فازها به ویژه فاز آلفا ثانویه یا همان α_s رخ دهد. نمونه ۴ احتمالا به دلیل عدم رفع تنش‌های پسماند، لایه‌ای غیر یکنواخت، پتانسیل خوردگی پایین و چگالی جریانی بیشتر از دو نمونه دیگر دارد، اما لایه پسیو تشکیل شده در این نمونه، پایداری خوبی از خود نشان داد. علت این امر احتمالا ضخامت و چگالی بیشتر پوشش ایجاد شده است [۲۴, ۲۹].



شکل۷. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای بررسی تاثیر متغیر زمان عملیات حرارتی آنیل؛ چهار نمونه مرجع ۴، ۵ و ۶.

محاسبه نرخ خوردگی به منظور تعیین میزان تخریب مواد در محیط های خورنده صورت می گیرد. به منظور محاسبه نرخ خوردگی ابتدا عدد اکی والان آلیاژ Ti-6Al-4V همان طور که در رابطه ۲ قابل مشاهده است، بر اساس کسر جرمی و مقدار ظرفیت شیمیایی هر یک از عناصر موجود در آن محاسبه می‌شود. مقادیر ظرفیت شیمیایی مورد استفاده، متناظر با تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش انحلال آندی هر عنصر در محیط الکترولیت مورد نظر است.

رابطه ۲

$$EW=\frac{1}{\sum\frac{f_i \times n_i}{m_i}}$$

مقادیر مورد نیاز رابطه ۲، در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. مقادیر ظرفیت کسر جرمی و جرم اتمی مربوز به آلیاژ

عنصر	کسرجرمی n_i	ظرفیت f_i	جرم اتمی m_i (g/mol)
Ti	۰/۹	۴	۴۷/۸۷
Al	۰/۰۶	۳	۲۶/۹۸
V	۰/۰۴	۵	۵۰/۹۴

با جایگذاری داده‌های مربوط به هر عنصر در رابطه فوق، عدد اکی والان به شرح زیر محاسبه می‌شود.

$$\sum \frac{f_i \times n_i}{m_i} = \frac{f_{Ti} \times n_{Ti}}{m_{Ti}} + \frac{f_{Al} \times n_{Al}}{m_{Al}} + \frac{f_V \times n_V}{m_V}$$ رابطه ۳

$$\sum \frac{f_i \times n_i}{m_i} = \frac{0.9 \times 4}{47.87} + \frac{0.06 \times 3}{26.98} + \frac{0.04 \times 5}{50.94} = 0.084228$$ رابطه ۴

$$EW = \frac{1}{0.084228} = 11.87254\ g/eq$$ رابطه ۵

با بدست آوردن عدد اکی والان، در ادامه طبق رابطه ۶ مقدار نرخ خوردگی محاسبه می‌شود.

$$C.R = \frac{EW \times K \times i_{corr}}{\rho}$$ رابطه ۶

در رابطه ۶ مقدار K عددی ثابت و برابر با ۳۲۷۲ است. همچنین مقدار چگالی آلیاژ Ti-6Al-4V، ۴/۴۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. به منظور محاسبه نرخ خوردگی نمونه ۱، چگالی جریان خوردگی مربوط به این نمونه، مقدار ۱/۷۸۲۴×۱۰$^{-۵}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع را در رابطه ۲ جایگذاری می‌شود.

$$C.R_1 = \frac{(11.87254\ g/eq) \times (3272) \times (1.7824 \times 10^{-5} A/cm^2)}{4.43\ g/cm^3}$$ رابطه ۷

$$C.R_1 = 0.1563\ mm/year$$ رابطه ۸

به این ترتیب، مقادیر نرخ خوردگی برای باقی نمونه‌ها محاسبه می‌شود. مقادیر مربوط به پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی حاصل از آزمون پلاریزاسیون در جدول ۴ ارائه شده است. طبق این جدول نمونه ۲ کمترین نرخ خوردگی را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارد. اما طبق مشاهدات قبلی بر اساس منحنی‌های پلاریزاسیون لایه پسیو این نمونه پایداری مناسبی از خود نشان نداد. پس از نمونه ۲، کمترین نرخ خوردگی متعلق به نمونه ۶ است. پوشش مربوط به این نمونه نه تنها رفتار سینتیکی خوب با چگالی جریان ۱/۵۰۳۱×۱۰$^{-۷}$ از خود نشان داد بلکه لایه پسیو پایداری نیز تشکیل داد. با در نظر گرفتن هر دو ملاحظات ترمودینامیکی و سینتیکی، نمونه ۶ احتمالا بهترین مقاومت خوردگی را از خود نشان داده است.

جدول ۴. نتایج آزمون خوردگی شامل پتانسیل و چگالی جریان خوردگی.

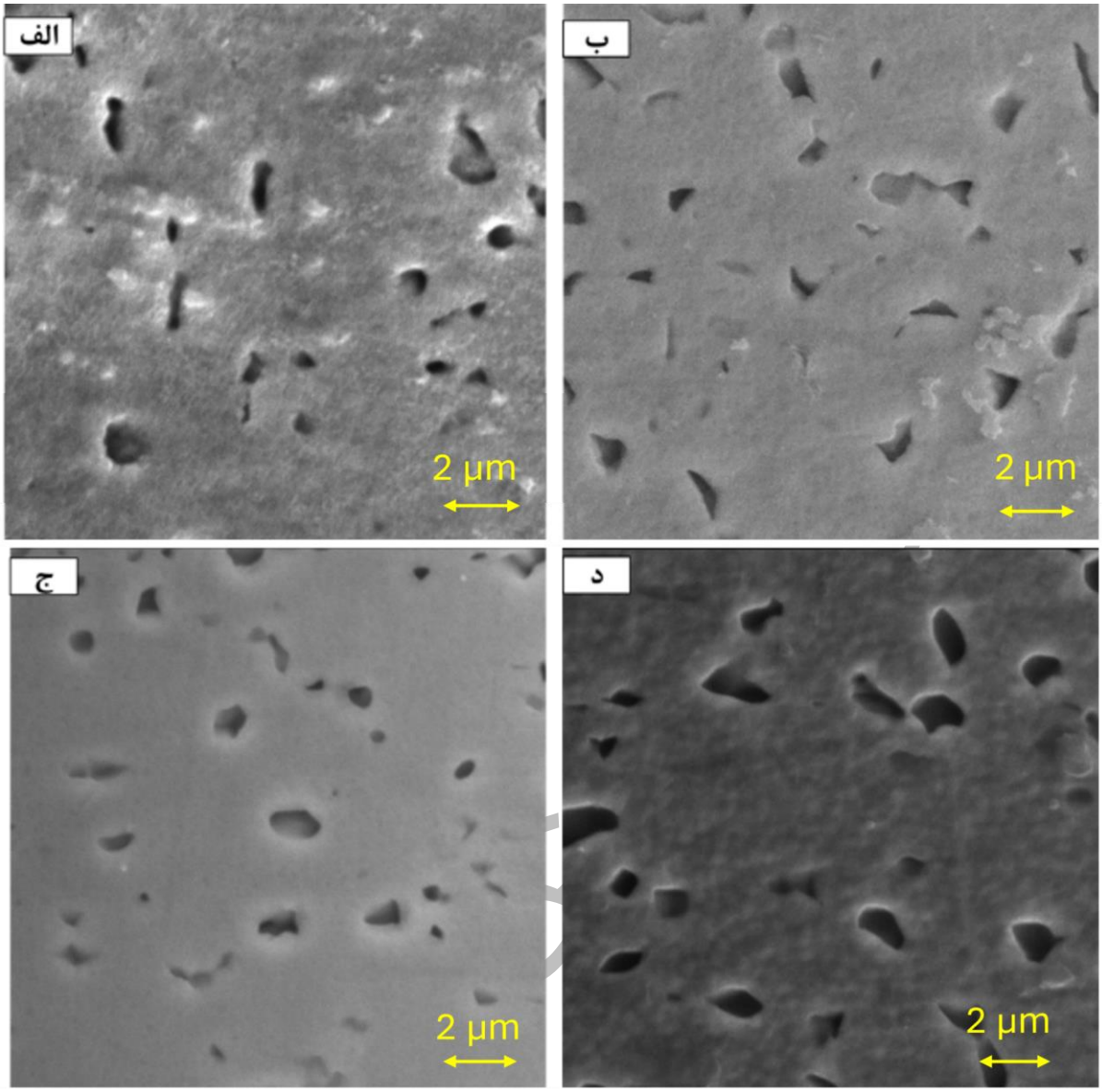
نسخه پیش انتشار

نمونه	چگالی جریان خوردگی (A/cm^2)	پتانسیل خوردگی (V)	نرخ خوردگی (mm/year)
مرجع	$۷/۳۹۶۱۰\pm(۰/۰۰۳)\times۱۰^{-۶}$	$-۰/۸۵۴۹\pm۰/۰۰۵$	$۶/۴۸۵۷\pm(۰/۰۰۷)\times۱۰^{-۲}$
۱	$۱/۴۷۸۲\pm(۰/۰۰۶)\times۱۰^{-۵}$	$-۰/۶۴۸۳\pm۰/۰۰۴$	$۱/۵۶۳۰\pm(۰/۰۰۶)\times۱۰^{-۱}$
۲	$۸/۶۴۵۷\pm(۰/۰۰۲)\times۱۰^{-۸}$	$-۰/۲۲۶۰\pm۰/۰۰۷$	$۷/۵۸۱۴\pm(۰/۰۰۵)\times۱۰^{-۴}$
۳	$۲/۱۸۵۲\pm(۰/۰۰۱)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۳۴۸۶\pm۰/۰۰۶$	$۱/۹۱۶۲\pm(۰/۰۰۴)\times۱۰^{-۳}$
۴	$۳/۱۷۶۹\pm(۰/۰۰۵)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۴۲۶۵\pm۰/۰۰۳$	$۲/۷۸۵۸\pm(۰/۰۰۹)\times۱۰^{-۳}$
۵	$۲/۲۹۰۹\pm(۰/۰۰۲)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۴۷۹۵\pm۰/۰۰۴$	$۲/۰۰۸۹\pm(۰/۰۰۷)\times۱۰^{-۳}$
۶	$۱/۵۰۳۱\pm(۰/۰۰۴)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۳۴۱۴\pm۰/۰۰۸$	$۱/۳۱۸۱\pm(۰/۰۰۶)\times۱۰^{-۳}$
۷	$۹/۵۷۱۹\pm(۰/۰۰۵)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۴۵۱۷\pm۰/۰۰۴$	$۸/۳۹۳۷\pm(۰/۰۰۵)\times۱۰^{-۳}$
۸	$۴/۱۹۷۶\pm(۰/۰۰۳)\times۱۰^{-۶}$	$-۰/۴۸۶۹\pm۰/۰۰۶$	$۳/۶۸۰۹\pm(۰/۰۰۱)\times۱۰^{-۲}$
۹	$۷/۱۷۱۳\pm(۰/۰۰۴)\times۱۰^{-۷}$	$-۰/۴۸۰۰\pm۰/۰۰۷$	$۶/۲۸۸۶\pm(۰/۰۰۲)\times۱۰^{-۳}$

۵,۳. بررسی مورفولوژی سطح پس از خوردگی

به منظور ارزیابی عملکرد پوشش اکسیدی ایجاد شده تحت شرایط دمایی و زمانی مختلف عملیات حرارتی آنیل، مشاهدات میکروسکوپی بر روی سطح نمونه‌ها پس از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی، انجام شد. این مشاهدات ارتباط بین متغیرهای آنیل اولیه، ساختار لایه اکسیدی و مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد. در شکل ۸ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون ثانویه به منظور بررسی مورفولوژی سطح و در شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون برگشتی به منظور بررسی فازها، به نمایش در آمده است.

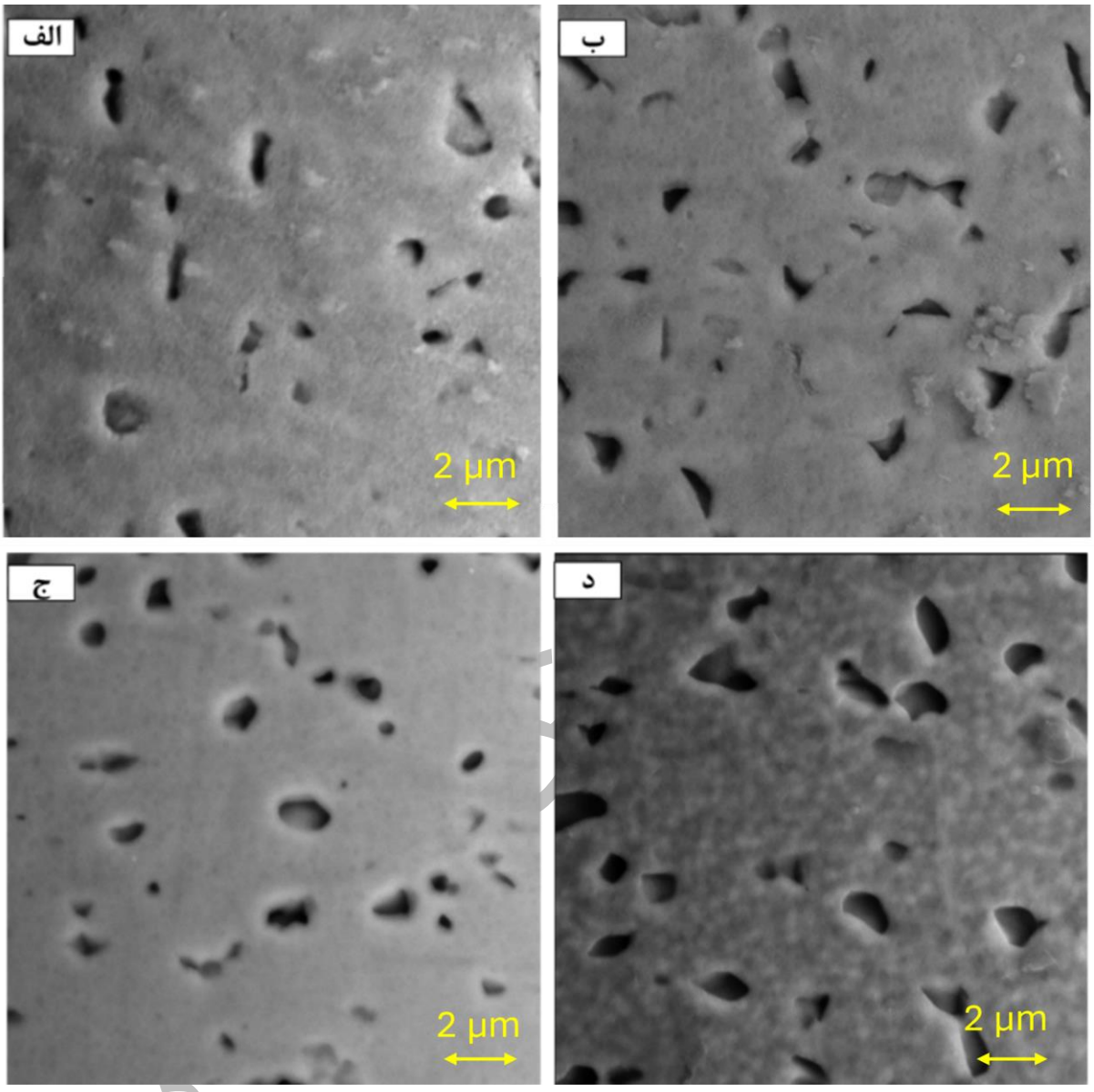
نسخه پیش انتشار



شکل۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از الکترون ثانویه، الف) نمونه ۲، ب) نمونه ۳، ج) نمونه ۴ و د) نمونه ۹

تصـویر مربوط به نمونه ۲ در شـکل ۸-الف، نشـان داده شـده اسـت. این نمونه پایین‌ترین چگالی جریان ($۸/۶۴۵۷\times۱۰^{-۸}$ آمپر بر سـانتی‌مترمربع) را دارد و به نظر می‌رسـد کمترین حفرات خوردگی را دارد. همچنین از بین رفتن تخلخل‌های سـطحی ناشـی از خوردگی در محیط سدیم کلرید در تصویر قابل مشاهده است. از طرفی به نظر می‌رسد نمونه ۹ بیشترین میزان تخریب سطح و حفرات ناشـی از خوردگی را دارد که این امر احتمالا ناشـی از چگالی جریان خوردگی به مقدار $۷/۱۷۱۳\times۱۰^{-۷}$ آمپر بر سـانتی‌متر مربع است که در میان نمونه‌های ۲، ۳، ۴ بالاترین میزان را دارد. این نمونه احتمالا به دلیل افزایش رشد فاز β در ریزساختار مقاومت کمتری را از خود نشان داده است. نمونه ۴ که مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است، سطحی یکنواخت و همگن را ارائه داده است و نسبت به نمونه ۳ به نظر می‌رسد حفرات خوردگی و تخریب سطحی کمتری دارد. این امر می‌تواند به دلیل رفع بیشتر تنش‌های پسماند و یکنواختی بیشتر ریز ساختار نسبت به زمان ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت باشـد. قطر میانگین حفرات بعد از خوردگی در نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۹ به‌ترتیب حدود ۱/۱، ۰/۵۸، ۰/۹۶ و ۰/۹۴ میکرومتر اندازه

گیری شد. در میدان ت صویربرداری نمونه ۲، حفرات قابل م شاهده کمتر به نظر می‌ر سند؛ این م شاهده کیفی با چگالی جریان خوردگی پایین‌تر این نمونه هم‌خوانی دارد و می‌تواند بیانگر تخریب سطحی محدودتر در شرایط آزمون باشد.



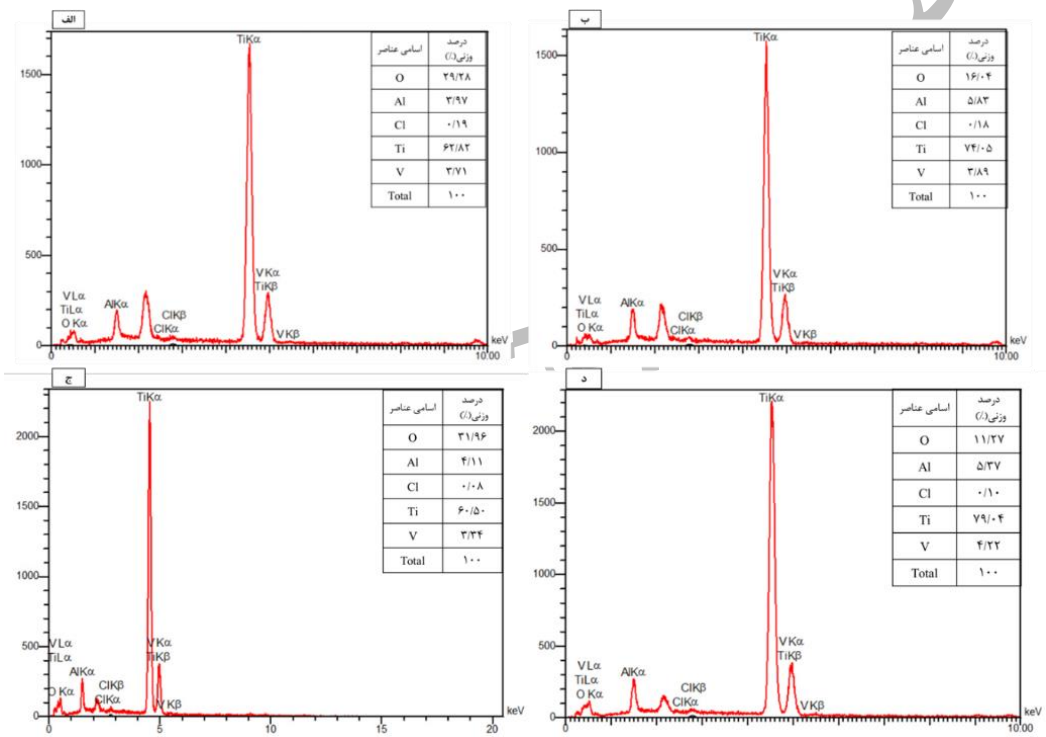
شکل۹. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون برگشتی، الف) نمونه ۲، ب) نمونه ۳، ج) نمونه ۴ و د) نمونه ۹.

۶،۳. بررسی ترکیب شیمیایی سطح پس از خوردگی

به منظور تعیین دقیق ترکیب شیمیایی نواحی خورده شده، مشخصه‌یابی عنصری به کمک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بر روی نمونه‌های مورد مطالعه، پس از انجام آزمون پلاریزاسیون انجام شد. این بررسی، نقش بسزایی در درک ساز و کارهای خوردگی و ارزیابی عملکرد محافظتی پوشش اکسیدی در محیط سدیم کلرید ایفا می‌کند. شکل ۱۰ نتایج مربوط به مشخصه‌یابی عنصری چهار نمونه ۲، ۳، ۴ و ۹ را نشان می‌دهد. طبق جدول‌های مربوط به میزان درصد وزنی عنصر اکسیژن، نمونه ۴ با مقدار ۳۱/۹۶ درصد، بیشترین میزان اکسیژن در سطح را دارد. علت این امر می‌تواند یکنواختی سطح، حاصل از رفع تنش‌های پسماند و همزمان، حفظ ریزدانگی ساختار باشد. بر اساس شکل ۴، با انجام فرآیند آندایزینگ، به نظر می‌رسد اکسیژن موجود در سطح افزایش یافته

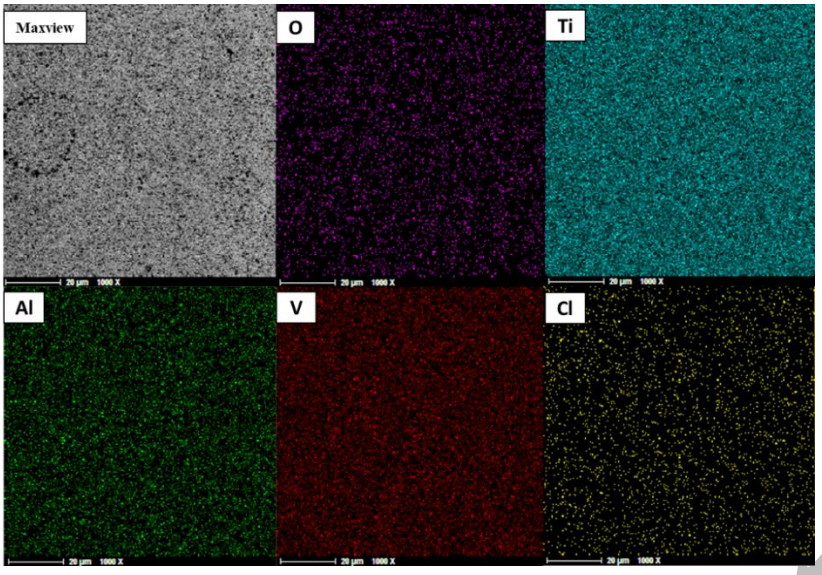
است. در مقایسه نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه ۴ در پیش و پس از انجام آزمون خوردگی در محلول کلرید سدیم، افزایش ۷۴ درصدی میزان اکسیژن موجود در سطح پس از آزمون خوردگی مشاهده شد.

ساز و کارهای خوردگی مانند ایجاد ترک، می‌توانند منجر به غنی شدن میزان اکسیژن در راس ترک‌ها شده و میزان اکسیژن را در این نواحی به طور قابل توجه، افزایش دهند. در محیط‌های کاهنده مانند سدیم کلرید، لایه اکسید محافظ حل شده و زیرلایه بدون هیچ پوشش محافظی در معرض حمله خوردگی قرار می‌گیرد. در این صورت اکسیژن موجود در نواحی راس ترک، با یون تیتانیم اکسید شده و مجددا دی‌اکسید تیتانیم تشکیل می‌دهند. فرآیند تشکیل مجدد اکسید، منجر به افزایش اکسیژن می‌شود [۳۰, ۳۱]. در شکل ۱۰، مقادیر اکسیژن مربوط به نمونه‌های ۹ و ۳ کمترین میزان اکسیژن را در ساختار دارند. این امر نشانه مقاومت کمتر در برابر خوردگی و در نتیجه کاهش ضخامت پوشش اکسیدی است. این نتایج با مقادیر چگالی جریان خوردگی در بخش ۵,۳ گزارش هم‌خوانی دارد.



شکل ۱۰. نتایج مشخصه‌یابی طیف سنج پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی، الف) نمونه ۲، ب) نمونه ۳، ج) نمونه ۴، د) نمونه ۹.

شکل ۱۱، نقشه توزیع پراکندگی عناصر (EDS-MAP) در نمونه ۹ را نشان داده است. مطابق شکل ۱۱، به نظر می‌رسد عناصر به صورت یکنواخت در سر تا سر نمونه، توزیع شده‌اند. در واقع آندایزینگ آلیاژ Ti-6Al-4V عمدتا اکسید تیتانیم تولید می‌کند، اما عناصر آلیاژی مانند آلومینیم و وانادیم نیز می‌توانند تشکیل اکسید داده یا در شبکه اکسید تیتانیم حل شوند. زیرلایه با ریزساختار یکنواخت و متعادل تضمین می‌کند که عناصر آلیاژی به صورت یکنواخت در سطح توزیع شده‌اند. این توزیع یکنواخت منجر به تشکیل پوشش اکسیدی همگن با ترکیب شیمیایی یکنواخت در سراسر سطح می‌شود. این امر در نهایت رفتار مشابه را در سراسر سطح نتیجه می‌دهد که مستقیما بر خواص خوردگی تاثیر می‌گذارد [۳۲].



شکل ۱۱. نقشه توزیع پراکندگی عناصر مربوط به نمونه ۹ پس از انجام آزمون خوردگی.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی تاثیر متغیرهای دما و زمان عملیات حرارتی آنیل اولیه بر خواص خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V پرداخته شد. به طور کلی نتایج به دست آمده در این پژوهش به شرح زیر است:

۱. با توجه به نمودار پراش اشعه ایکس شکل‌گیری موفقیت‌آمیز آناتاز TiO_2 نشان داده شد.

۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان داد تخلخل نمونه‌ها با افزایش دما عملیات حرارتی آنیل، کاهش می‌یابد.

۳. بر اساس نمودارهای جریان–زمان، با افزایش دمای عملیات حرارتی آنیل، بیشینه جریان نمونه‌ها از ۰/۴ آمپر به ۰/۰۳۱۲ آمپر کاهش می‌یابد که نشان دهنده کاهش سرعت تشکیل لایه اکسیدی است.

۴. پوشش‌های دارای درصد اکسیژن بالاتر، مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهد.

۵. نمونه با شرایط عملیات حرارتی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت، دارای کمترین نرخ خوردگی با مقدار $۷/۵۸۱۴\times۱۰^{-۴}$ میلی‌متر بر سال، نسبت به باقی نمونه‌ها است. کمترین چگالی جریان خوردگی با مقدار $۸/۶۴۵۷\times۱۰^{-۸}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع، مربوط به این نمونه است و طبق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پس از آزمون خوردگی، حفرات خوردگی کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

منابع

[1] G. Welsch, R. Boyer, and E. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international, 1993.

[2] C. Veiga, J. P. Davim, and A. Loureiro, "Properties and applications of titanium alloys: a brief review," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 32, no. 2, pp. 133–148, 2012.

[3] R. P. Kolli and A. Devaraj, "A review of metastable beta titanium alloys," *Metals*, vol. 8, no. 7, p. 506, 2018.

[4] A. Rollett, F. Humphreys, G. S. Rohrer, and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*. elsevier, 2004.

[5] T. Morita, K. Asakura, and C. Kagaya, "Effect of combination treatment on wear resistance and strength of Ti–6Al–4V alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 618, pp. 438–446, 2014.

نسخه پیش انتشار

[6] B. Wielage, G. Alisch, T. Lampke, and D. Nickel, "Anodizing–a key for surface treatment of aluminium," *Key engineering materials*, vol. 384, pp. 263–281, 2008.
[7] S. Cheraghzadeh, A. G. Poshtahani, and H. Abdollah-Pour, "Degradation and Internal Oxidation of MCrAlY Coating in an Industrial Turbine Blade: An Investigation," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 25, no. 4, pp. 1418–1426, 2025.
[8] M. F. Stevenson Jr, "Anodizing," in *Surface Engineering*: ASM International, 1994, pp. 482–493.
[9] D. Kowalski, D. Kim, and P. Schmuki, "TiO2 nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications," *Nano today*, vol. 8, no. 3, pp. 235–264, 2013.
[10] S. Hosseini, R. Hudak, M. Penhaker, and J. Majernik, "Fatigue of ti-6al-4v," *Biomedical engineering-technical applications in medicine*, pp. 75–92, 2012.
[11] P. Bocchetta, L.-Y. Chen, J. D. C. Tardelli, A. C. d. Reis, F. Almeraya-Calderón, and P. Leo, "Passive layers and corrosion resistance of biomedical Ti-6Al-4V and β-Ti alloys," *Coatings*, vol. 11, no. 5, p. 487, 2021.
[12] R. V. Chernozem, M. A. Surmeneva, and R. A. Surmenev, "Influence of anodization time and voltage on the parameters of TiO2 nanotubes," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 116, no. 1: IOP Publishing, p. 012025.
[13] M. J. Donachie, *Titanium: a technical guide*. ASM international, 2000.
[14] G. Lütjering, J. Williams, and A. Gysler, "Microstructure and mechanical properties of titanium alloys," in *Microstructure And Properties Of Materials: (Volume 2)*, 2000, pp. 1–77.
[15] G. Lütjering and J. C. Williams, "Commercially pure (CP) titanium and alpha alloys," *Titanium*, pp. 175–201, 2007.
[16] F. Froes and H. Bomberger, "The beta titanium alloys," *Jom*, vol. 37, no. 7, pp. 28–37, 1985.
[17] G. Terlinde and G. Fischer, "Beta titanium alloys," *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*, pp. 37–57, 2003.
[18] E. M. Safwat, S. A. Abdel-Gawad, M. A. Shoeib, and S. El-Hadad, "Electrochemical anodization of cast titanium alloys in oxalic acid for biomedical applications," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 18, no. 1, p. 2, 2024.
[19] E. Seçkin and M. Ürgen, "A kinetic model for determining morphology transitions and growth kinetics of titania nanotubes during anodization of titanium in ethylene glycol based electrolytes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 409, p. 126840, 2021.
[20] F. Almeraya-Calderón *et al.*, "Corrosion resistance of titanium alloys anodized in alkaline solutions," *Metals*, vol. 13, no. 9, p. 1510, 2023.
[21] J. M. Jáquez-Muñoz *et al.*, "Corrosion of anodized titanium alloys," *Coatings*, vol. 14, no. 7, p. 809, 2024.
[22] X. Ji *et al.*, "Phase transformation behaviors and dislocation evolutions of an additively manufactured Ti-6Al-4V alloy under annealing treatment," *Metals*, vol. 13, no. 6, p. 1061, 2023.
[23] G. A. Longhitano *et al.*, "Heat treatments effects on functionalization and corrosion behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy made by additive manufacturing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, pp. 961–968, 2018.
[24] J. Shen, Z. Zhang, and J. Xie, "Annealing microstructure evolution and strength-plasticity enhancement mechanism of a novel titanium alloy Ti6422," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 897, p. 146338, 2024.
[25] K. M. Tenny and M. Keenaghan, "Ohms law," 2017.
[26] R. Rodrigues, S. Gaboreau, J. Gance, I. Ignatiadis, and S. Betelu, "Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring," *Construction and Building Materials*, vol. 269, p. 121240, 2021.
[27] A. G. Poshtahani, S. Roostaie, and M. Azadi, "Plasma nitriding effect on tribological and corrosion properties of Stellite 6 and 12 PTA weld clad hardfaced on stainless steel 410," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 11, p. 100108, 2023.
[28] K. Apaza- Bedoya *et al.*, "Synergistic interactions between corrosion and wear at titanium- based dental implant connections: a scoping review," *Journal of Periodontal Research*, vol. 52, no. 6, pp. 946–954, 2017.
[29] S. Stepanov, Y. N. Loginov, V. Kuznetsov, and A. Popov, "Effect of annealing on the structure and properties of titanium alloy with cellular architecture for medical applications," *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 60, no. 5, pp. 315–321, 2018.
[30] S. Joseph *et al.*, "A cracking oxygen story: A new view of stress corrosion cracking in titanium alloys," *Acta Materialia*, vol. 227, p. 117687, 2022.
[31] D. Prando *et al.*, "Corrosion of titanium: Part 1: Aggressive environments and main forms of degradation," *Journal of applied biomaterials & functional materials*, vol. 15, no. 4, pp. e291–e302, 2017.

[32] Q. Wang *et al.*, "The effect of a novel low-temperature vacuum heat treatment on the microstructure and properties of Ti–6Al–4V alloys manufactured by selective laser melting," *Vacuum*, vol. 193, p. 110554, 2021.

نسخه پیش انتشار