

Investigating on microstructure and corrosion resistance of Ti-10Mo alloy prepared by spark plasma sintering

*Arezo Pourshoja¹, Mazyar Azadbeh², Mohammadreza Etminanfar³, Amir Javadpour⁴, Leila Fathyunes⁵, Mahla Hakimi⁴

1- MSc student, department of materials science and engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

2- Professor, department of materials science and engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

3- Assistant prof, department of materials science and engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

4- MSc Post graduated, department of materials science and engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

5- Assistant prof, department of materials science and engineering, University of Bonab, Bonab, Iran.

Citation: Pourshoja A, Azadbeh M, Etminanfar M, Javadpour A, Fathyunes L, Hakimi M. Investigating on microstructure and corrosion resistance of Ti-10Mo alloy prepared by spark plasma sintering, Metallurgical Engineering, 2024; 27(2): 138-148 <https://doi.org/10.22076/me.2024.2009702.1388>

doi : <https://doi.org/10.22076/me.2024.2009702.1388>

ABSTRACT

In this research, the microstructure, distribution of elements and constituent phases, of SPSed Ti-10Mo alloy were evaluated and their effect on its corrosion resistance were investigated. To prepare Ti-10Mo alloy by spark plasma sintering, 90 wt.% of powder titanium was mixed with 10 wt.% of molybdenum powder in a ball mill for 10 hours. The ratio of ball to powder were 1:10. The powder mixture were sintered at 1250°C at pressure of 50 MPa for 6 min in a vacuum of 0.1 Pa. In the microstructure β phase and α/β structure, in which acicular α phase have grown in the grain boundaries, are seen. Analysis of open circuit potential indicated that a passive film formed spontaneously on the alloy, and due the wide passive region that can be seen on the polarization curve, would another evidence to formation of the passive film. The EIS results also confirm that the passive oxide film formed on the alloy is a bi-layer structure consisted of an outer porous layer and an inner barrier layer, in which the inner barrier layer ensures the alloy a good corrosion resistance.

Keywords: Ti-10Mo alloy, corrosion resistance, spark plasma sintering, open circuit potential, potentiodynamic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy.

Received: August 22, 2023

Accepted: June 29, 2024

■ ■
***Corresponding Author:**

Arezo Pourshoja, MSc

Address: Department of materials science and engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

Tel: +98 (9140666074)

E-mail: arezopourshoja@gmail.com

بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آلیاژ Ti-10Mo تف جوشی شده به روش قوس پلاسما

*آرزو پورشجاع^۱، مازیار آزادبه^۲، محمدرضا اطمینانفر^۳، امیر جوادپور^۴، لیلا فتح یونس^۵، مهلا حکیمی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، ایران.

۲- استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، ایران.

۵- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بناب، بناب، ایران.

چکیده

در این پژوهش ریزساختار، توزیع عناصر و فازها و مقاومت به خوردگی آلیاژ Ti-10Mo ساخته شده به روش تف جوشی قوس پلاسما (SPS) مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت آلیاژ Ti-10Mo به روش تف جوشی قوس پلاسما مقدار ۹۰ درصد وزنی پودر تیتانیوم با ۱۰ درصد وزنی پودر مولیبدن در آسیای گلوله‌ای به مدت ۱۰ ساعت با نسبت گلوله به پودر برابر ۱ به ۱۰ مخلوط شدند. نمونه‌های مخلوط پودری در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد تحت فشار ۵۰ مگا پاسکال، تحت خلاء ۰/۱ پاسکال و به مدت ۶ دقیقه به روش قوس پلاسما ساخته شدند. ریزساختار این آلیاژ شامل فاز بتا و ساختار آلفا/بتا است که در مرزهای سوزنی آلفا رشد کرده است. از بررسی‌های مربوط به پتانسیل مدارباز چنین استدلال می‌شود که یک لایه اکسید محافظ روی آلیاژ در معرض اکسیژن تشکیل می‌شود و با توجه به منطقه گسترده پسیو که روی منحنی پلاریزاسیون قابل مشاهده است نرخ خوردگی آلیاژ عمدتاً توسط این لایه کنترل می‌شود. بررسی‌های مربوط به نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهند که لایه پسیو تشکیل شده بر روی آلیاژ دارای دو ثابت زمانی بوده و نتیجه‌گیری می‌شود که از یک لایه مانع داخلی و یک لایه متخلخل بیرونی تشکیل شده است که لایه مانع داخلی، مقاومت به خوردگی خوبی را برای آلیاژ تضمین می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ Ti-10Mo، مقاومت به خوردگی، تف جوشی قوس پلاسما (SPS)، پتانسیل الکتریکی مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۳۱ | پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۹

۱. مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن در چند دهه اخیر به دلیل دارا بودن خواصی مانند استحکام ویژه بالاتر، مدول الاستیک پایین‌تر، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری بهتر در مقایسه با دیگر مواد فلزی به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله هوافضا، پزشکی و کشتی سازی کاربرد دارند (۱-۴). مطالعات قبلی نشان می‌دهند که آلیاژهای تیتانیوم نوع آلفا-بتا در مقایسه با آلیاژهای تیتانیوم نوع آلفا و بتا خواص مطلوب‌تری از جمله مدول الاستیک کمتر، سختی بیشتر و مقاومت به خوردگی بیش‌تر دارند (۱، ۵). برای بهبود برخی از خواص تیتانیوم مانند کاهش مدول الاستیک، افزایش مقاومت در برابر خوردگی و افزایش استحکام، آن را با برخی عناصر غیرسمی همچون Mo، Sn، Zr، Ta آلیاژ می‌کنند از این میان،

Mo در مقایسه با Ta و Nb یک عنصر پایدار کننده β با قابلیت پایداری بیشتر می‌باشد (۶-۹). مقاومت به خوردگی تیتانیوم و آلیاژهای آن در برخی محیط‌ها از جمله محیط بدن انسان ناشی از تشکیل خود به خودی یک لایه اکسیدی است. این لایه اکسید عمدتاً شامل تیتانیوم دی اکسید آمورف (TiO_2) است که عامل افزایش مقاومت به خوردگی مطرح شده است (۷، ۱۰-۱۲). کاپنلا و همکاران (۱۳) تایید کردند که افزودن مولیبدن به آلیاژهای Ti-Mo پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون را افزایش می‌دهد و تمایل به اکسیداسیون را کاهش می‌دهد؛ مقاومت پلاریزاسیون Cp-Ti و آلیاژهای Ti-6.5Mo، Ti-8.5Mo و Ti-10Mo به ترتیب برابر با ۰/۵۰۶۳، ۰/۳۷۶۹، ۰/۲۷۶۹، ۰/۲۵۲۳- گزارش شد. آلوس و همکاران (۱۴) رفتار خوردگی آلیاژ Ti-10Mo را تحت

* نویسنده مسئول:

آرزو پورشجاع

نشانی: تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند

تلفن: (۰۹۱۴۰۶۶۶۰۷۴) ۹۸+

پست الکترونیکی: arezoopourshoja@gmail.com

عملیات مختلف در سرم فیزیولوژیکی فلئویددار ارزیابی و با آلیاژ Ti-6Al-4V مقایسه کردند و نتایج نشان داد که آلیاژ ریختگی Ti-10Mo کمترین چگالی جریان خوردگی را نشان می‌دهد. هدف از پژوهش حاضر، بررسی خصوصیات ریزساختاری و ارزیابی مقاومت به خوردگی آلیاژ Ti-10Mo ساخته شده به روش تف جوشی قوس پلاسما است.

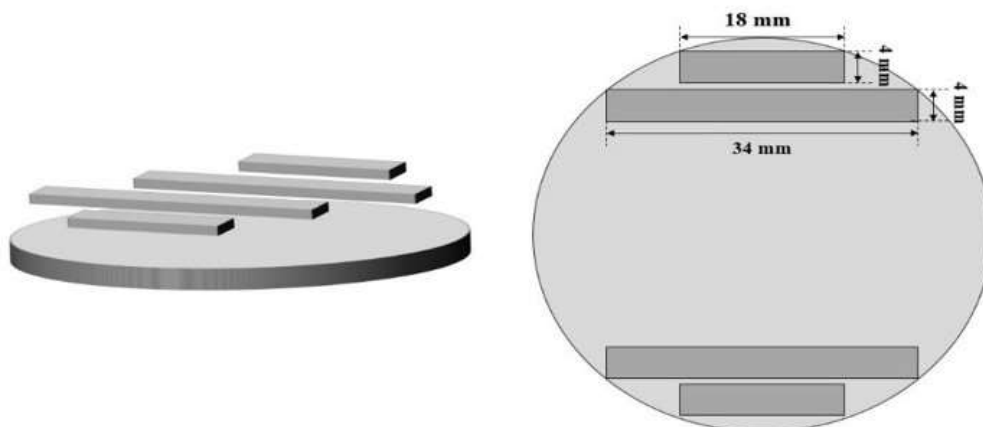
۲. مواد و روش تحقیق

پودر تیتانیوم (با خلوص ۹۸/۵٪ و اندازه دانه $\mu m < 100$ Sigma Aldrich)، پودر مولیبدن (با خلوص ۹۹٪ و اندازه دانه $\mu m > 45$ Sigma Aldrich) استفاده شده است. برای تهیه نمونه ابتدا مقادیر ۹۰ درصد وزنی پودر تیتانیوم با ۱۰ درصد وزنی پودر مولیبدن در آسیاب گلوله‌ای و در اتمسفر آرگون به مدت ۱۰ ساعت و با نسبت گلوله به پودر ۱ به ۱۰ با هم مخلوط شدند. مخلوط نهایی با ترکیب Ti-10Mo در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد، تحت فشار ۴۰ مگا پاسکال و تحت خلاء به مدت ۶ دقیقه به روش SPS تف جوشی شد. تف جوشی در یک قالب گرافیتی استوانه‌ای به قطر داخلی ۵۰ میلیمتر انجام گرفت که سطح داخلی آن با نیتريد بور پوشش داده شده بود. جهت ممانعت از چسبیدن قطعه به قالب یک لایه فویل گرافیتی به ضخامت ۰/۵ میلیمتر درون محفظه قرار گرفت. مخلوط پودری در داخل قالب ریخته شده و سنبه‌ها بر روی ماتریس قرار گرفت و مجموعه قالب حاوی پودر بین دو بازوی الکتروستگاه در محفظه کوره قرار گرفت. دمای کوره با نرخ گرمایش ۱۰۰°C/min تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد افزایش داده شد. در مدت زمان تف جوشی دما توسط ترموکوپل کنترل می‌شد. بعد از اتمام زمان تف جوشی جریان سیستم قطع شد، فشار از روی الکترودها برداشته شده و دمای نمونه‌ها کاهش پیدا کرد. پس از آن نمونه از کوره خارج شد و نمونه‌های متالوگرافی و نمونه‌های آزمون خوردگی از قرص نمونه توسط برش سیمی تهیه شد. نمونه‌های مورد نظر مطابق شکل ۱ در اندازه‌های ۳۴ × ۱۸ × ۲ و ۳۴ × ۲ × ۱۸ میلی متر تهیه شد.

ریزساختار نمونه با میکروسکوپ نوری (Olympus مدل PMG3 ساخت کشور ژاپن) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل

بررسی مقاومت به خوردگی نمونه توسط پتانسیل مدار باز (OCP)، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل SP2 ساخت شرکت ZIVELAB کره‌ی جنوبی انجام شد. سل الکتروشیمیایی با استفاده از نمونه آلیاژ Ti-10Mo به عنوان الکتروکد، الکتروکد سیم پلاتینی به عنوان الکتروکد مخالف و الکتروکد نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروکد مرجع در دمای محیط (۲۵°C) در داخل یک بشر حاوی محلول رینگر تشکیل داده شد. نمونه قبل از اندازه‌گیری OCP به مدت ۳ ساعت جهت ایجاد پایداری در محلول رینگر قرار داده شد. پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۱۲۰۰ ثانیه اندازه‌گیری شده است.

آزمون پتانسیودینامیک برای بررسی پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه در دمای محیط (۲۵°C) در محلول رینگر در محدوده پتانسیل -۴۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی ولت و در سرعت روبش ۱ mV/s انجام شد. چگالی جریان خوردگی مطابق رابطه i_{corr} ، R_p ، β_a و β_c به ترتیب نشان دهنده چگالی جریان خوردگی بر حسب A/cm^2 ، مقاومت پلاریزاسیون بر حسب $\Omega \cdot cm$ ، شیب شاخه‌ی آندی و شیب شاخه‌ی کاتدی بر حسب V/decade است. R_p با محاسبه‌ی شیب منحنی پتانسیل نسبت به جریان در $10 \pm mV$ نسبت به OCP به دست آمده است. β_a و β_c با شیب نمودار در شاخه‌ی آندی و کاتدی نمودار تافل در ناحیه خطی به دست آمده است.



شکل ۱: طرح‌واره نمونه برش داده شده.

کاهش یافته است. ولی در مقابل، پیک‌های بتا در زوایای 38° ، 57° و 71° و 84° الگوی پراش نمونه تف جوشی شده مشاهده می‌شوند که نشان دهنده‌ی نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم و به وجود آمدن فاز بتا می‌باشد.

میکروساختار

تصاویر میکروسکوپ نوری از سطوح اچ نشده و اچ شده آلیاژ Ti-10Mo در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ الف ذرات مولیبدن در زمینه تیتانیومی قابل تشخیص است و در شکل ۳ ب دانه‌های آلفا و بتا و ریزساختار دوفازی آلفا/بتا مشخص شده‌اند. دانه‌های آلفا/بتا در حقیقت دانه‌های بتا پس از اتمام تف‌جوشی هستند که هنگام سرد شدن در داخل کوره برای استحاله‌ی آلفا/بتا فرصت پیدا کرده‌اند و همچنین، در مرز دانه‌های آلفا/بتا دانه‌های سوزنی آلفا رشد کرده‌اند.

تصاویر میکروسکوپ SEM از سطح اچ شده‌ی آلیاژ Ti-10Mo با الکترون‌های ثانویه و برگشتی در شکل ۴ نمایش داده شده است. در تصویر ۴، الف دیده می‌شود نسبت فاز بتا به فاز آلفا بیشتر است و تصویر ۴-د توزیع مولیبدن در همان منطقه را مشخص می‌کند. تصاویر ۴، ب و ۴، ج به ترتیب دانه‌های آلفای سوزنی و بتای باقیمانده را نشان می‌دهند. از آنجایی که در پژوهش لو و همکاران (۱۵)، تف جوشی در دمای 50°C سانتریگراد کمتر و فشار کمتر و همچنین زمان تف جوشی ۵ دقیقه مطالعه انجام شده است و با مقایسه پژوهش فعلی با پژوهش لو و همکاران نتیجه‌گیری می‌شود میزان فشار و دمای تف‌جوشی بالاتر موجب خشن‌تر شدن دانه‌بندی می‌شود (۱۶).

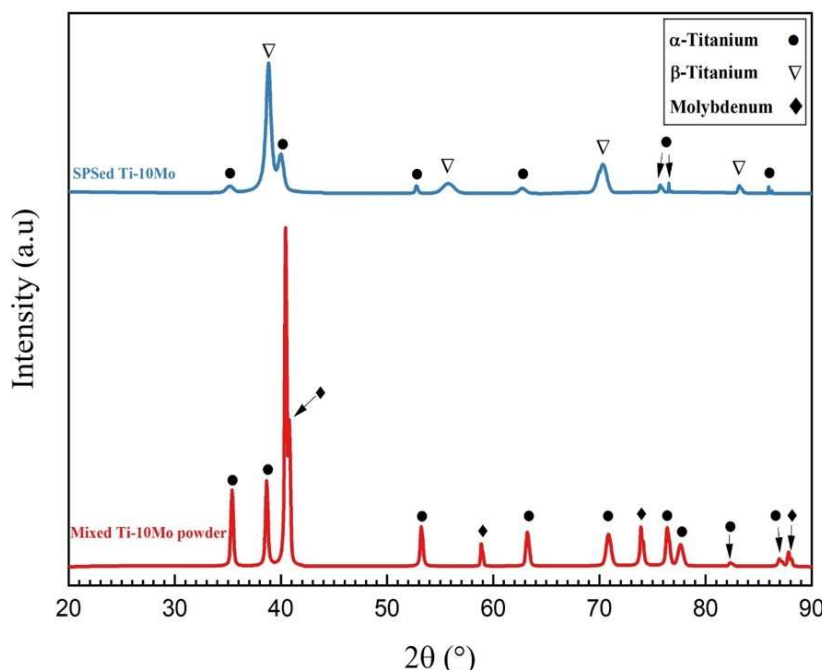
$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) \cdot R_p} \quad (1)$$

به منظور بررسی مشخصه لایه‌ی پسیو تشکیل شده بر روی سطح آلیاژ Ti-10Mo در محلول رینگر، از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در طیف ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز انجام شد. نمودارهای به دست آمده از آزمون توسط نرم افزار Zsim تحلیل شدند.

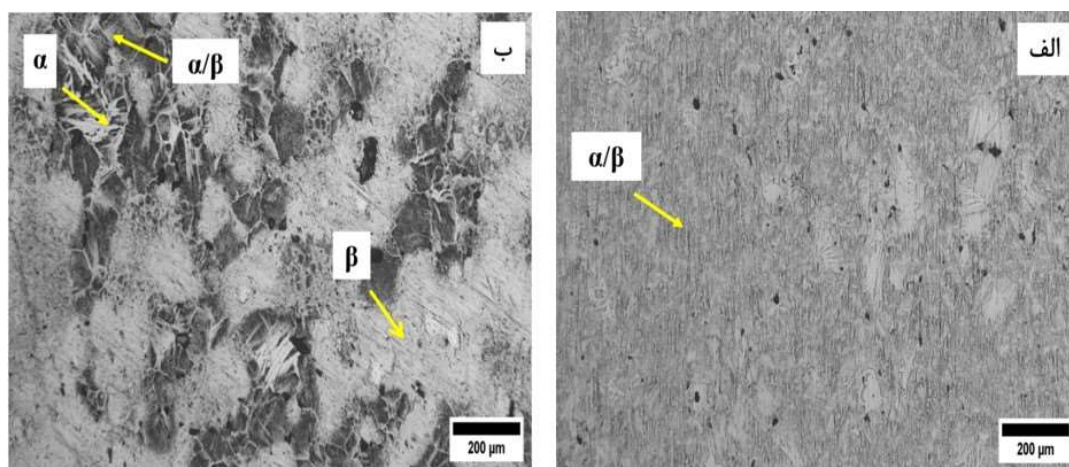
۳. نتایج و بحث

بررسی فازی

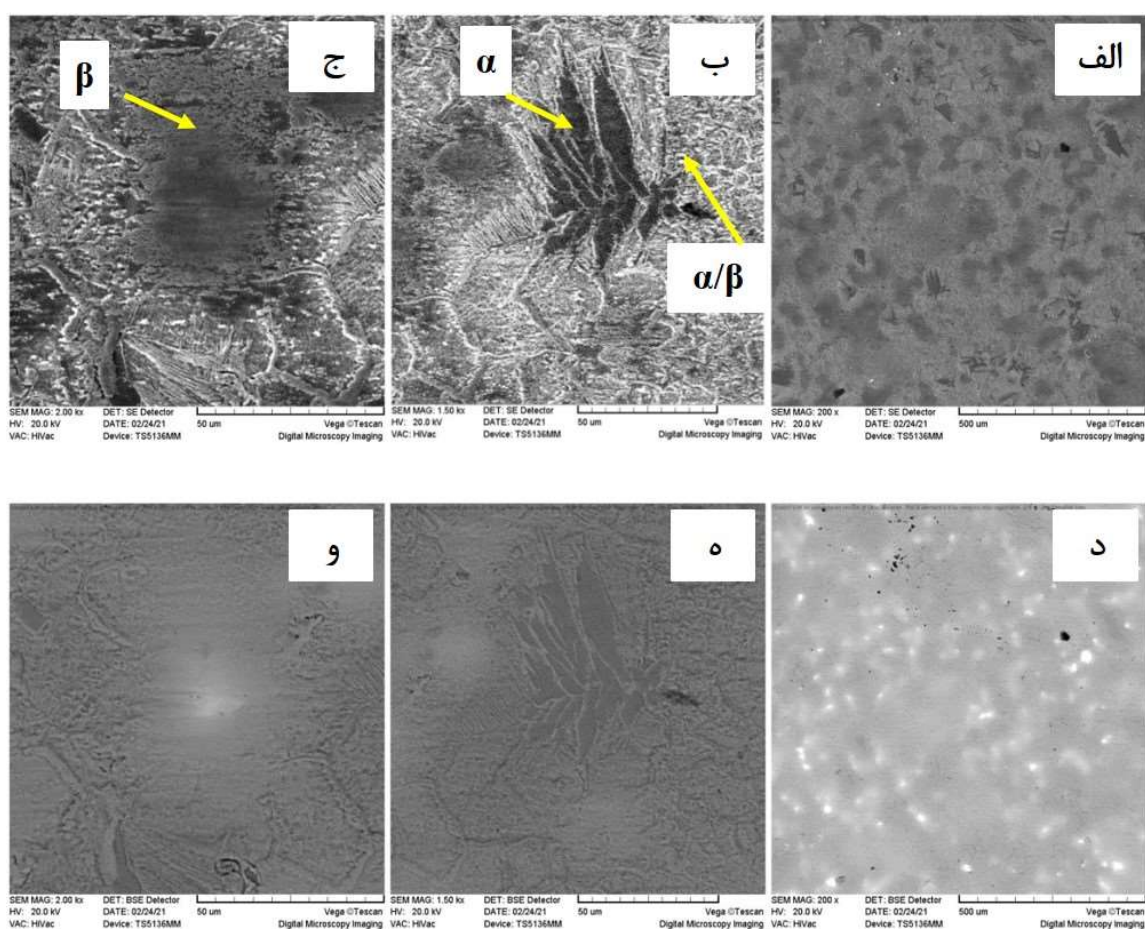
به منظور طیف سنجی نمونه پودر تیتانیوم-مولیبدن و همچنین نمونه تف جوشی شده مطالعات فازی انجام گرفت و الگوهای پراش پرتو ایکس هر کدام در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به زوایای 41° ، 59° و 74° و 88° در نمودار XRD مخلوط پودری مربوط به مولیبدن و پیک‌های مربوط به زوایای 35° ، 38° ، 40° ، 53° ، 63° ، 71° و 76° متعلق به تیتانیوم آلفا هستند؛ حضور فقط پیک‌های تیتانیوم و مولیبدن در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پودری نشانگر خلوص بالای پودرها و عدم حضور فازهای دیگر همچون اکسید در پودر است. بعد از فرایند تف جوشی پیک‌های زاویه 88° مولیبدن و زوایای 35° ، 38° ، 63° و 76° و تیتانیوم آلفا از بین رفته است همچنین شدت پیک‌های تیتانیوم آلفا و عنصر مولیبدن در نمونه تف جوشی شده نسبت به شدت همان پیک‌ها در نمونه پودری



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری و نمونه ساخته شده Ti-10Mo به روش SPS.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ نوری سطوح (الف) اچ شده و (ب) اچ نشده آلیاژ Ti-10Mo.



شکل ۴: تصاویر SEM از سطح اچ شده آلیاژ Ti-10Mo، (الف) ب و ج در حالت الکترون ثانویه و د، ه و در حالت الکترون های برگشتی.

رفتار الکتروشیمیایی

پتانسیل مدار باز

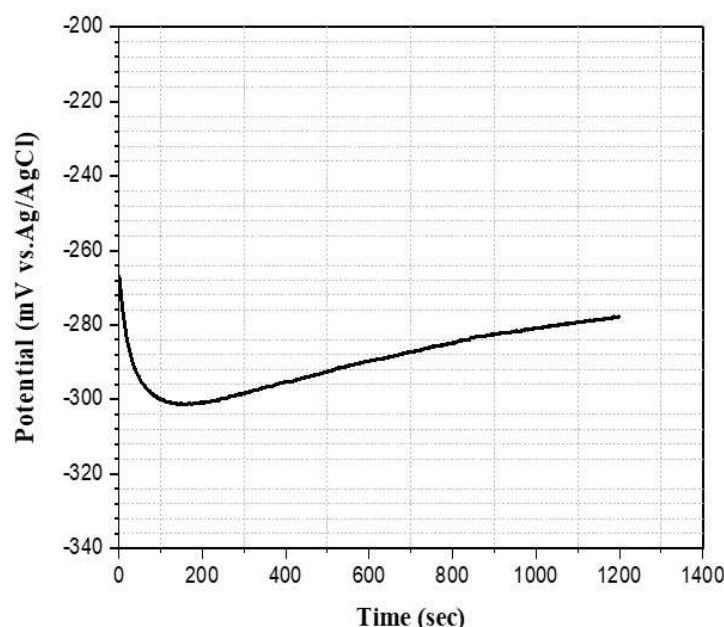
اندازه‌گیری OCP بعد از قرار گیری نمونه در محلول رینگر در دمای محیط (25°C) به مدت ۱۲۰۰ ثانیه انجام گرفته شده است و نمودار پتانسیل بر حسب زمان در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پتانسیل ابتدا تا حدود -300 mV کاهش و سپس افزایش یافته و در نهایت به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. این افت و خیز را می‌توان به نفوذ الکترولیت به داخل حفرات و افزایش لحظه‌ای سطح آزمون و سپس به تعادل رسیدن مجدد پیل نسبت داد. از پتانسیل -300 mV به بعد مقدار E_{OCP} به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر حرکت می‌کند و در نهایت به مقدار نسبتاً ثابت -280 mV می‌رسد و به طور قابل توجهی تغییر نمی‌کند. رفتار مشابهی توسط پژوهش‌های دیگر نیز یافت شد که در آن افزایش پتانسیل در زمان‌های اولیه و پس از آن تثبیت آن مشاهده شد که حاکی از تشکیل یک لایه محافظ اکسیدی بر روی سطح آلیاژ و پس‌یو شدن خود به خودی آلیاژ در محلول رینگر است (۱۷-۱۹). این پدیده در بسیاری از فلزات غیرفعال مانند Ti، Ni، Zr و فولاد یافت می‌شود. این فلزات در محیط‌های خورنده فعال هستند، اما با این حال، فیلم محافظ به سرعت بر روی این فلزات در برابر گونه‌های مهاجم تشکیل

می‌شود و این موضوع در پژوهش‌های دیگر نیز بیان شده است (۲۰-۲۲).

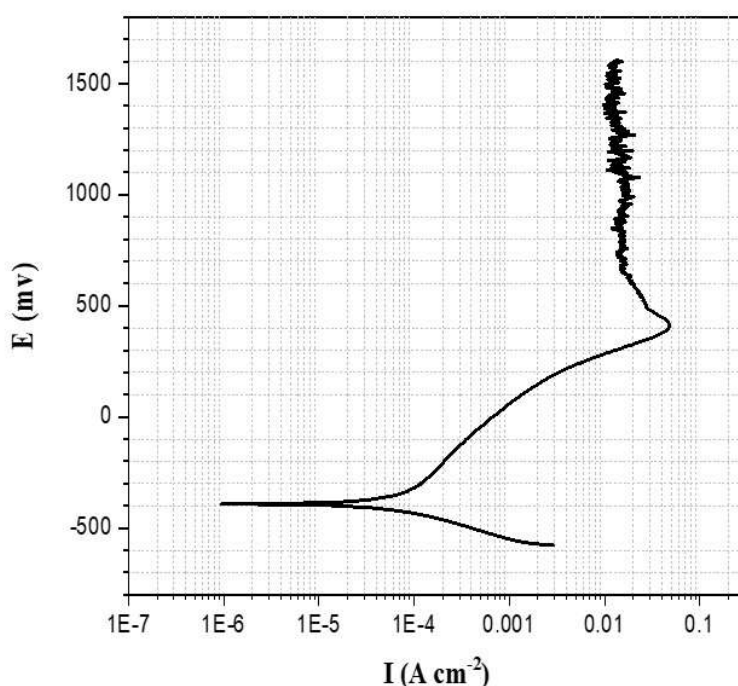
پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل ۶، منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را برای نمونه Ti-10Mo در محلول رینگر را در دمای محیط (25°C) نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار مشاهده می‌شود یک ناحیه گسترده پس‌یو بعد از منطقه تافل، در پتانسیل حدود $430-1600\text{ mV}$ در نمودار قابل مشاهده است. وجود منطقه پس‌یو گسترده نشان دهنده‌ی مقاومت به خوردگی بالای نمونه است. لایه پس‌یو در سطح آلیاژ دارای یک سری حفرات است. با افزایش پتانسیل به مقادیر مثبت‌تر (حدود 650 mV)، لایه‌ی پس‌یو دچار شکست شده و سبب افزایش چگالی جریان می‌شود. نوسانات کوچک چگالی جریان مربوط به تشکیل متوالی و پس‌یواسیون متوالی حفرات ریز می‌باشد که حفرات شبه پایدار نامیده می‌شوند و تشکیل این حفرات شبه پایدار در مطالعات دیگر نیز مشاهده شده است (۱۴).

مقادیر عددی مربوط به پتانسیل خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون، شیب شاخه آندی و کاتدی و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی‌ها در جدول ۱ گردآوری شده است. که در آن I_{corr} چگالی جریان خوردگی، β_a شیب شاخه‌ی آندی، β_c شیب شاخه‌ی کاتدی و R_p مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد.



شکل ۵: منحنی مربوط به آزمون پتانسیل مدار باز نمونه Ti-10Mo.



شکل ۶: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه Ti-10Mo.

جدول ۱: مقادیر عددی به دست آمده برای منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژ Ti-10Mo

E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω /cm ²)
۶/۷۱	7.14×10^{-4}	۸۲/۱۰۶	۴۰.۵	۵۲۳۲۱

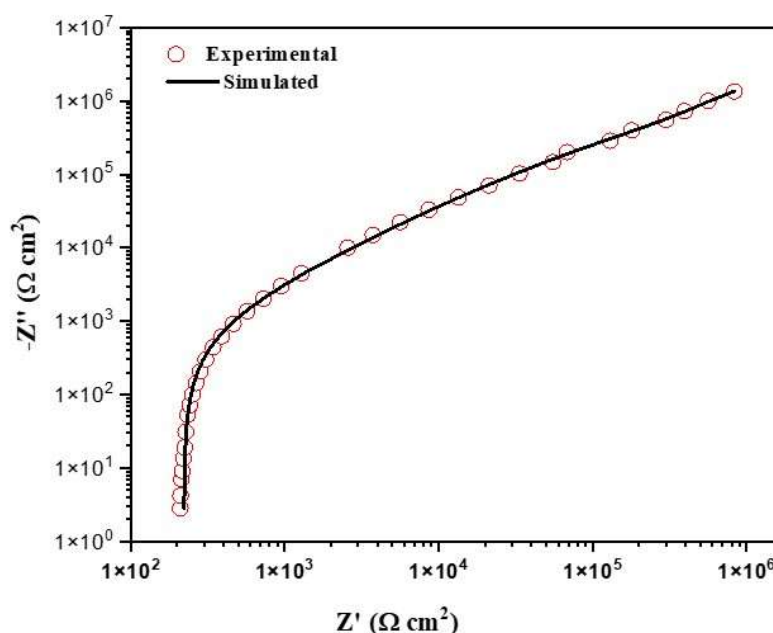
اکسید دو لایه بر روی آلومینیم آندایز شده پیشنهاد شد و به طور گسترده برای آلیاژهای تیتانیوم استفاده شده است (۲۴-۲۷).

شکل ۹، منحنی بد به دست آمده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای نمونه Ti-10Mo نشان می‌دهد. مدول بالای امپدانس (حدوداً $10^6 \Omega \text{ cm}^2$) بیانگر مقاومت به خوردگی قابل قبول نمونه در محلول رینگر است. این موضوع در تطابق با پژوهش‌های دیگر است (۷، ۲۸، ۲۹). مشاهده می‌شود که منحنی در فرکانس‌های بالا (بالای 10^3) به صورت خط افقی (شیب = ۰) است که به دلیل این است که در فرکانس‌های بالا مقاومت حقیقی در سیستم وجود دارد که همان مقاومت الکترولیت است، و در فرکانس‌های پایین و میانی خطی با شیب منفی (نزدیک به -۱) است که این رفتار نشان می‌دهد در فرکانس‌های میانی و پایین، رفتار خازنی در فیلم اکسیدی وجود دارد. این موضوع در تطابق کامل با پژوهش‌های دیگر است (۱۲، ۳۰، ۳۱).

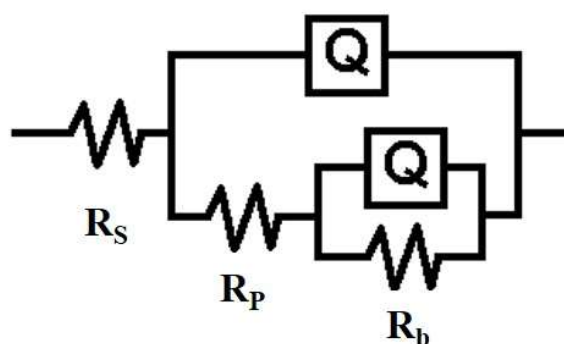
طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه Ti-10Mo در محلول رینگر را در دمای محیط (25°C) انجام گرفته شده است و منحنی‌های نایکوئیست، بد و زاویه فاز به دست آمده است. در شکل ۷، منحنی نایکوئیست و منحنی شبیه‌سازی شده توسط مدار الکتریکی معادل، نشان داده شده است. شکل منحنی شبه نیم دایره ناقص است و همانطور که در مطالعات دیگر بیان شده است، ممکن است نشان دهنده رفتار خازنی از یک لایه اکسیدی باشد (۱۲). بدیهی است هر چه شعاع حلقه خازنی بزرگتر باشد، امپدانس لایه پسیو بزرگتر و به عبارتی مقاومت انتقال بار بیشتر خواهد بود که در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتر خواهد بود.

با توجه به نتایج تجربی EIS، یک مدار الکتریکی معادل برای تفسیر رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ و لایه پسیو سطح آن استفاده می‌شود که در شکل ۸، نشان داده شده است. این مدار معادل توسط مانسفلد و کندیک (۲۳) برای توصیف فیلم



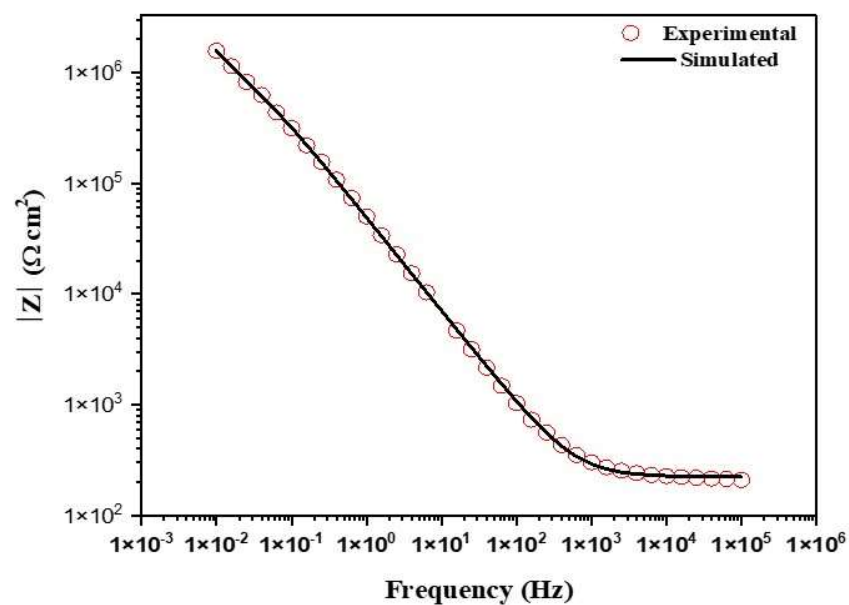
شکل ۷: منحنی نایکوئیست حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ Ti-10Mo.



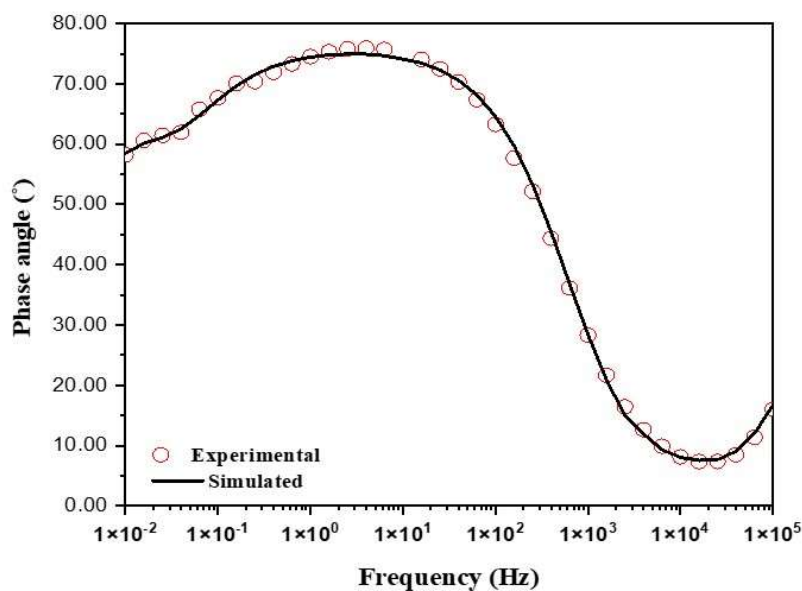
شکل ۸: مدار الکتریکی معادل مورد استفاده برای انطباق داده‌های تجربی امپدانس.

پارامترهای امپدانس شبیه‌سازی شده توسط نرم افزار Zsim در جدول ۲، آمده است. در این مدل، R_s ، مقاومت الکترولیت (رینگرو) است، R_p و Q_p با مقاومت و ظرفیت لایه متخلخل بیرونی و R_b و Q_b با مقاومت و ظرفیت لایه مانع داخلی مطابقت دارند. همچنین n یک کمیت بدون بعد و نشانگر انحراف از رفتار خازنی ایده آل می‌باشد و بین صفر و یک متغیر است. مقدار نزدیک به ۱ کمیت n نشانگر رفتار شبه ایده آل خازنی در این پژوهش است. با توجه به جدول، لایه مانع داخلی مقدار امپدانس بیشتری را نشان می‌دهد در حالی که لایه متخلخل بیرونی امپدانس پایین تری را نشان می‌دهد. که نشان دهنده این موضوع است که مقاومت به خوردگی بیشتر تحت کنترل لایه مانع داخلی است (۳۱).

نمودار زاویه فاز برای نمونه Ti-10Mo در شکل ۱۰ آورده شده است. در منطقه با فرکانس متوسط (۱-۱۰۰ هرتز)، زاویه فاز نزدیک به -۸۰° نشان دهنده وجود یک لایه اکسید بر روی سطح آلیاژ و رفتار خازنی این فیلم اکسیدی است. زاویه فاز حداکثر در محدوده فرکانسی گسترده نشان دهنده پایداری لایه اکسید است، این موضوع در تطابق با پژوهش‌های دیگر می‌باشد (۳۲-۳۴). در ناحیه فرکانس پایین (10^{-2} - 10^{-1}) زاویه فاز به دلیل مقاومت لایه پسیو به مقدار کمتری (حدود 58°) کاهش پیدا می‌کند (۳۱، ۳۵). با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که منحنی دارای دو ثابت زمانی در محدوده فرکانس (۱-۱۰۰ هرتز) و (4000 - 10^6 هرتز) می‌باشد.



شکل ۹: منحنی بد حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ Ti-10Mo.



شکل ۱۰: منحنی زاویه فاز حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ Ti-10Mo.

جدول ۲: پارامترهای EIS برای آلیاژ Ti-10Mo

$R_s (\Omega \text{ cm}^{-2})$	$Q_p (F \text{ cm}^{-2})$	n_1	$R_p (\Omega \text{ cm}^{-2})$	$Q_b (F \text{ cm}^{-2})$	n_2	$R_b (\Omega \text{ cm}^{-2})$
۲۲۲	$۴/۲۸ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۸۴	$۱/۸۱ \times ۱۰^{-۶}$	$۴/۵۲ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۲	$۴/۷۸ \times ۱۰^{-۶}$

References

1. Kim HY, Miyazaki S. Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti-Nb-Zr-Ta-O alloys. *Acta Materialia*. 2015;100:313-22.
2. Li C, Zhan Y, Jiang W. β -Type Ti-Mo-Si ternary alloys designed for biomedical applications. *Materials & Design*. 2012;34:479-82.
3. Tanaka Y, Nakai M, Akahori T, Niinomi M, Tsutsumi Y, Doi H, et al. Characterization of air-formed surface oxide film on Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr alloy surface using XPS and AES. *corrosion Science*. 2008;50(8):2111-6.
4. Xie F, He X, Lv Y, Wu M, He X, Qu X. Selective laser sintered porous Ti-(4-10) Mo alloys for biomedical applications: Structural characteristics, mechanical properties and corrosion behaviour. *Corrosion Science*. 2015;95:117-24.
5. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review. *Progress in materials science*. 2009;54(3):397-425.
6. Long M, Rack H. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*. 1998;19(18):1621-39.
7. Oliveira N, Gualtaldi AC. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. 2009;5(1):399-405.
8. Oliveira NT, Aleixo G, Caram R, Gualtaldi AC. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;452:727-31.
9. Xie F, He X, Lu X, Cao S, Qu X. Preparation and properties of porous Ti-10Mo alloy by selective laser sintering. *Materials Science and Engineering: C*. 2013;33(3):1085-90.
10. Song Y, Xu D, Yang R, Li D, Wu W, Guo Z. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 1999;260(1-2):269-74.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش آلیاژ Ti-10Mo به روش تف جوشی قوس پلاسما ساخته شد و از نظر ریزساختار و خوردگی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج زیر از بررسی نمونه Ti-10Mo حاصل شد:

(۱) آلیاژ Ti-10Mo تف جوشی شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۵۰ MPa به مدت ۶ دقیقه شامل فاز بتا، فاز آلفا سوزنی شکل و زمینه آلفا/بتا است. با مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه پودری و نمونه تف جوشی شده نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم و ایجاد فاز بتا مشاهده شد.

(۲) نتیجه پتانسیل مدار باز و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که ممکن است آلیاژ مورد مطالعه به دلیل تشکیل خود به خودی لایه محافظ اکسید که سطح فلز را در محلول رینگر فعال می کند، تحت پسیواسیون خود به خودی قرار می گیرد و این لایه اکسید یک ساختار دو لایه متشکل از یک لایه متخلخل خارجی و یک لایه مانع داخلی است که مقاومت به خوردگی آلیاژ بیشتر تحت کنترل لایه مانع داخلی است.

(۳) مقاومت به خوردگی نمونه تیتانیومی به پایداری لایه اکسید سطحی بستگی دارد و نرخ خوردگی عمدتاً توسط فرآیند انحلال لایه اکسید کنترل می شود. لایه اکسید تشکیل شده بر روی آلیاژ پایدار نیست و دارای حفرات شبه پایدار است.

11. Wang X, Xu S, Zhou S, Xu W, Leary M, Choong P, et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review. *Biomaterials*. 2016;83:127-41.
12. Xie F, He X, Cao S, Lu X, Qu X. Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti-10Mo alloy. *Corrosion science*. 2013;67:217-24.
13. Capela MV, Acciari HA, Capela JMV, Carvalho TM, Melin MCS. Repeatability of corrosion parameters for titanium-molybdenum alloys in 0.9% NaCl solution. *Journal of alloys and compounds*. 2008;465(1-2):479-83.
14. Alves A, Santana F, Rosa L, Cursino S, Codaro E. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. *Materials Science and Engineering: C*. 2004;24(5):693-6.
15. Lu X, Sun B, Zhao T-f, Wang L-n, Liu C-c, Qu X-h. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-Mo alloys for dental applications. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2014;21:479-86.
16. Weston N, Derguti F, Tudball A, Jackson M. Spark plasma sintering of commercial and development titanium alloy powders. *Journal of Materials Science*. 2015;50:4860-78.
17. Alves Rezende MCR, Alves APR, Codaro EN, Dutra CAM. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2007;18:149-54.
18. Oliveira N, Gualtaldi AC. Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial. *Corrosion Science*. 2008;50(4):938-45.
19. Xu W, Lu X, Zhang B, Liu C, Lv S, Yang S, et al. Effects of porosity on mechanical properties and corrosion resistances of PM-fabricated porous Ti-10Mo alloy. *Metals*. 2018. 188(3)8;
20. Chen L-Y, Shen P, Zhang L, Lu S, Chai L, Yang Z, et al. Corrosion behavior of non-equilibrium Zr-Sn-Nb-Fe-Cu-O alloys in high-temperature 0.01 M LiOH aqueous solution and degradation of the surface oxide films. *Corrosion Science*. 2018;136:2. 30-21
21. Qin P, Liu Y, Sercombe TB, Li Y, Zhang C, Cao C, et al. Improved corrosion resistance on selective laser melting produced Ti-5Cu alloy after heat treatment. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2018;4(7):2633-42.
22. Zhang L, Chen L-Y, Zhao C, Liu Y, Zhang L-C. Calculation of oxygen diffusion coefficients in oxide films formed on low-temperature annealed Zr alloys and their related corrosion behavior. *Metals*. 2019;9(8):850.
23. Mansfeld F, Kendig M. Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*. 1988;135(4):828.
24. Cheng J, Li J, Yu S, Du Z, Dong F, Zhang J, et al. Corrosion behavior of as-cast Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb and Ti-6Al-4V in Hank's solution: a comparison investigation. *Metals*. 2020;11(1):11.
25. Dai N, Zhang L-C, Zhang J, Zhang X, Ni Q, Chen Y, et al. Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes. *Corrosion Science*. 2016;111:703-10.
26. Vasilescu C, Drob S, Neacsu E, Rosca JM. Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. *Corrosion science*. 2012;65:431-40.
27. Vasilescu E, Drob P, Raducanu D, Cinca I, Mareci D, Moreno JC, et al. Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids. *Corrosion Science*. 2009;51(12):2885-96.
28. Bolat G, Mareci D, Chelariu R, Izquierdo J, González S, Souto R. Investigation of the electrochemical behaviour of TiMo alloys in simulated physiological solutions. *Electrochimica Acta*. 2013;113:470-80.
29. Ureña J, Tsipas S, Pinto A, Toptan F, Gordo E, Jiménez-Morales A. Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications. *Corrosion Science*. 2018;140:51-60.
30. Rosalbino F, Maccio D, Scavino G, Saccone A. In vitro corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in Ringer's physiological solution. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2012;23:865-71.
31. Wang B, Zheng Y, Zhao L. Electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti-22Nb and Ti-22Nb-6Zr alloys in saline medium. *Materials and Corrosion*. 2009;60(10):788-94.
32. Alves V, Reis R, Santos I, Souza D, Gonçalves TdF, Pereira-da-Silva M, et al. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 C and 37 C. *Corrosion Science*. 2009;51(10):2473-82.
33. Mareci D, Chelariu R, Sutiman D, Gordin D, Gloriant T. Evaluating electrochemical behaviour of recrystallized titanium alloys in Ringer's solution. *Materials and Corrosion*. 2011;62(12):1117-23.
34. Tamilselvi S, Rajendran N. In vitro corrosion behaviour of Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy in Hanks solution. *Materials and Corrosion*. 200. 9-285(4)58;7
35. Gonzalez J, Mirza-Rosca J. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;471(2):109-15.