

## Research Paper

# A simple and efficient method for creating the beta phase through the selective laser melting process of Ti-10Mo powder mixed alloy; A corrosion approach

Arezoo Pourshoja<sup>1</sup>, Karim Avak<sup>1</sup>, Maziyar Azadbeh<sup>2\*</sup>, Mohamadreza Etminanfar<sup>3</sup>, Mehdi Ojaghi<sup>3</sup>

1. MSc Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
2. Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
3. Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

**Received:** 2024/05/04  
**Revised:** 2024/05/31  
**Accepted:** 2024/06/

Use your device to scan and read the article online



DOI:

### Keywords:

Ti-10Mo, Pure Ti, Selective laser melting, Corrosion, beta phase.

### Abstract

**Introduction:** Titanium alloys containing the  $\beta$  phase have much better corrosion resistance. Some alloying elements, such as Mo, stabilize this phase. Among the Ti alloys that contain this element, the Ti-10Mo alloy is of particular importance. If this alloy is produced using selective laser melting (SLM), it will be an approach that is user-friendly due to the nature of the process.

**Methods:** Samples were printed by SLM process. The constituent phases were determined by XRD. The microstructure was evaluated using optical and scanning electron microscopes. Corrosion behavior was evaluated by cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

**Findings:** In the XRD pattern of pure Ti powder and printed sample,  $\alpha$  and  $\alpha'$  phases are seen, respectively. However, Ti-10Mo powder mixture consists of  $\alpha$  and Mo phases, the  $\beta$  phase is more dominant in printed sample because of the Mo penetration in the Ti matrix. As well as, in the microstructure of Ti10Mo the beta phase is seen as Mo-rich streaks, whereas in pure Ti it is found relatively negligible as epitaxially grown primary columnar  $\beta$  grains with acicular  $\alpha'$  martensite phase. Mo addition to pure Ti reduces its passive current density and stabilize oxide film. However, Ti-10Mo alloy, with its various phases and galvanic couples, experiences rupture of the passive oxide film at higher potentials, leading to pitting corrosion. The impedance module value of Ti-10Mo is higher than that of pure Ti. Both samples have a double passive oxide film, with Ti-10Mo alloy exhibiting higher resistance than pure Ti.

**Citation:** Arezoo Pourshoja, Karim Avak, Maziyar Azadbeh, Straightforward and effective route to promote beta phase using mixed powder in selective laser melting of Ti-10Mo; corrosion approach, Quarterly Journal of New Materials.

\*Corresponding author: Maziyar Azadbeh

Address: Faculty of Materials Engineering,  
Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Tell: +98(41)33459452

Email: azadbeh@sut.ac.ir

# Extended Abstract

## Introduction

Titanium and its alloys, due to their high specific strength, good biocompatibility, and acceptable corrosion resistance, have been widely used in various industries (1–3). Pure Ti is an allotrope element; the allotropic transformation of Pure titanium takes place at a temperature of 882 °C (4). During this transformation, the  $\beta$  phase transforms to hexagonal (HCP)  $\alpha$  or  $\alpha'$  phases. In the case of slow solidification, the melt of pure titanium crystallizes in the  $\beta$ -phase, which transforms into the  $\alpha$ -phase upon further cooling. If the solidification process occurs at a faster cooling rate, the phase transformation from  $\beta$  into martensitic  $\alpha'$  is to be expected. Both  $\alpha$  and martensitic  $\alpha'$  have a hexagonal crystal structure with very similar lattice parameters (3–8). The SLM-formed microstructure mainly consists of fine acicular  $\alpha'$  and, in some areas, lath-type  $\alpha'$ ; in general, the existence of the acicular  $\alpha'$  martensite weakens the corrosion resistance of SLM-produced alloys (9, 10).  $\beta$ -type titanium alloys have been noted for their excellent corrosion resistance. Molybdenum is one of the  $\beta$ -phase stabilizing elements in titanium alloys, which is a non-toxic and biocompatible element, and the minimum amount of Mo required for  $\beta$ -phase stability in Ti-Mo alloys is reported to be 10% (11–13). Zhao et al. studied how adding molybdenum affects the microstructure and corrosion resistance of annealed Ti-xMo cast alloys. Their findings indicated that a higher molybdenum content increases the  $\beta$  phase and enhances the corrosion resistance of Ti-xMo alloys in HCl (14). In another study, the impact of molybdenum addition on Ti-(8–20) Mo alloys produced through powder metallurgy was examined. This research compared the corrosion resistance of CP-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-(8–20) Mo. The findings revealed that with the addition of molybdenum, the corrosion current density values of Ti-Mo alloys decreased while their potential increased (15). Alves et al. confirmed that the corrosion behavior of Ti-10Mo alloy cast in fluidized physiological serum is better than Ti-6Al-4V alloy cast in the same environment, and the Ti-Mo10 alloy shows a lower current density (16). Titanium materials are manufactured by several methods, such as casting, powder metallurgy, and machining (17–19). The manufacturing of Ti-Mo alloys by conventional powder metallurgy methods is complicated due to the high melting point of Mo, even though the diffusion coefficient of Mo in Ti is high. Mo's melting point is 2623 °C, approximately 1000 °C higher than that of Ti (1668 °C); it is hard to melt the Mo particles completely. Therefore, it is challenging to produce Ti-xMo alloys with Mo penetration and homogenization in the Ti matrix (20, 21). Selective laser melting is one of the material manufacturing technologies that can

produce a wide range of pure metals and alloys using this method and in situ alloying (22). In selective laser melting, due to the melting of Ti and the embracing of the Mo particles, it is possible to facilitate the uniform distribution of Mo in the Ti matrix and to produce complex components through this process (22–24). In this research, Ti and Ti-10Mo samples were printed using selective laser melting exactly under the same conditions and parameters. Pure titanium was printed as a reference part to investigate the effect of Mo in SLMed Ti-10Mo alloy. The microstructure of two samples has been investigated from the point of phase homogenization and the effect of Mo addition on the corrosion behavior of titanium alloy.

## Materials and Methods

Pure Ti and Mo were used as starting powders for selective laser melting. Samples were printed using a SLM machine with a 100 W Nd-YAG laser in the shape of a rectangular cube in 120 layers, each 25  $\mu\text{m}$  thick, with each layer rotated by 67° from the previous one. The laser power, scanning speed, and hatch distance were set to 95 W, 600 mm/s, and 0.088 mm, respectively. Phase evaluation was conducted using an XRD. SEM equipped with EDS analysis and optical microscopy were used to study the powder particle morphology and the microstructure of the SLMed samples. The corrosion behavior of printed pure Ti and Ti-10Mo samples was examined using cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

## Findings and Discussion

XRD results of pure Ti as powder and printed sample contained  $\alpha$  and  $\alpha'$  phases. Whereas, in printed Ti-10Mo, some  $\alpha$  peaks were removed, and the  $\beta$  phase appeared due to Mo penetration. Microstructural analysis revealed that, although no  $\beta$  phase was detected in pure Ti XRD patterns, columnar grains of the prior  $\beta$  phase were observed in the sample's cross-section, which grew epitaxially in the building direction with the  $\alpha'$  phase forming within them due to the high cooling rate of selective laser melting. The Ti-10Mo alloy cross-section featured irregularly placed molten pools with visible Mo dissolution in the form of white halos caused by Marangoni currents, indicating Mo-rich  $\beta$  phase presence.

Corrosion behavior analysis showed that the Ti-10Mo alloy formed a stable passive oxide film, with the cyclic potentiodynamic polarization curve indicating a shift to lower corrosion current density, separating the active and passive regions distinctly. The passive current density remained stable until the breakdown potential ( $E_b$ ) of +7220 mV, was attributed to Mo-rich haloes. Molybdenum's nobler potential can act as a cathode, leading to selective

pitting corrosion in adjacent anodic areas. Conversely, the pure Ti sample's curve moved directly from active to passive regions, with variable passive current density during scanning.

### **Conclusion**

However, by SLM of the pure Ti the beta phase created, adding Mo to Ti powder and using the mixed powder in that process would be more effective in producing higher content of beta phase. More beta phase in consequence of adding molybdenum to pure titanium would be responsible to reduce the passive current density and enhance the stability of the oxide film in the Ti-10Mo alloy. However, it would be more reliable to use Ti-10Mo in the protection potential range from +900 to +5500 mV, which have been determined through cross point in its polarization curves during the forward and backward sweeps. Totally, SLM of mixed powder would be an effective method to create beta

phase, which improves corrosion resistance, at least for producing Ti-10Mo alloy.

### **Ethical Considerations compliance with ethical guidelines**

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

### **Funding**

No funding.

### **Authors' contributions**

Design of research, data analysis, revising and final writing: Arezoo Pourshoja, Karim Avak, Maziyar Azadbeh

### **Conflicts of interest**

The authors declared no conflict of interest

## روش ساده و موثر ایجاد فاز بتا با فرآیند ذوب لیزری انتخابی آلیاژ مخلوط پودری Ti-10Mo؛ رویکرد خوردگی

آرزو پورشجاع<sup>۱</sup>، کریم آواک<sup>۱</sup>، مازیار آزادبه<sup>۲</sup>، محمدرضا اطمینان فر<sup>۳</sup>، مهدی اجاقی<sup>۳</sup>  
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲. استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳. دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

### چکیده

**مقدمه:** تیتانیوم و آلیاژهای آن به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این میان آلیاژهای تیتانیوم حاوی فاز  $\beta$  بمراتب از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردارند. برخی از عناصر آلیاژی نظیر مولیبدن پایدارکننده‌ی این فاز می‌باشند. در میان آلیاژهای تیتانیوم حاوی این عنصر، آلیاژ Ti-10Mo از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در صورتیکه بتوان با بکارگیری روش‌های نوین نظیر ساخت افزایشی و بویژه با استفاده از مواد قابل دسترس مانند مخلوط پودری، این آلیاژ را تهیه نمود می‌توان آن را به عنوان روشی فراگیر معرفی کرد.

**روش:** نمونه‌های Ti و Ti-10Mo خالص به روش ذوب لیزری انتخابی چاپ شد. فازهای تشکیل دهنده، ریزساختار و رفتار خوردگی به ترتیب با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد.

**یافته‌ها:** در الگوی پراش پرتو ایکس تیتانیوم خالص پودری و نمونه‌ی پرینت شده بترتیب فازهای  $\alpha$  و  $\alpha'$  دیده می‌شود. ولی در مورد Ti-10Mo مخلوط پودری حاوی فاز  $\alpha$  و پیک‌های مولیبدن است که پس از چاپ، با نفوذ مولیبدن در تیتانیوم، فاز  $\beta$  ظاهر می‌شود. هم‌چنین در بررسی ریزساختاری آلیاژ Ti-10Mo، فاز بتا بصورت رگه‌های مولیبدن داخل حوضچه‌های مذاب تیتانیوم دیده می‌شود، در حالیکه در تیتانیوم خالص فاز بتا بصورت دانه‌های ستونی  $\beta$  در داخل آنها فاز مارتزیت رشد کرده دیده می‌شود. بررسی‌های پلاریزاسیون نیز نشان داد که با افزودن مولیبدن به تیتانیوم خالص، چگالی جریان غیر فعال کاهش می‌یابد. اما لایه اکسید غیرفعال Ti-10Mo در پتانسیل‌های بالا دچار پارگی شده و باعث خوردگی حفره‌ای می‌شود. امپدانس Ti-10Mo بیشتر از تیتانیوم خالص است و هر دو نمونه دارای لایه اکسید غیر فعال دوگانه هستند که مقاومت لایه‌های اکسید آلیاژ Ti-10Mo بیشتر از مقاومت لایه‌های اکسید تیتانیوم خالص است.

**نتیجه‌گیری:** افزودن مولیبدن به تیتانیوم خالص، چگالی جریان غیرفعال را کاهش و پایداری فیلم اکسید را در آلیاژ Ti-10Mo افزایش می‌دهد. در شرایط پتانسیل حفاظتی، این آلیاژ مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به تیتانیوم خالص نشان می‌دهد. روش ذوب لیزری انتخابی مخلوط پودری Ti-10Mo در نوبه خود برای ایجاد فاز  $\beta$  و بهبود مقاومت به خوردگی روش موثری بوده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۵/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹

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



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31857.1995](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31857.1995)

### واژه‌های کلیدی:

Ti، Ti-10Mo خالص، ذوب لیزری انتخابی، خوردگی، فاز بتا.

\* نویسنده مسئول: مازیار آزادبه

نشانی: دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۴۵۹۴۵۲

پست الکترونیکی: [azadbeh@sut.ac.ir](mailto:azadbeh@sut.ac.ir)

مواد تیتانیومی با روش‌های متعددی مانند ریخته‌گری، متالورژی پودر و ماشین‌کاری ساخته می‌شوند (۱۷-۱۹). ساخت آلیاژهای Ti-Mo به روش‌های متداول متالورژی پودر با توجه به نقطه ذوب بالای مولیبدن دارای پیچیدگی می‌باشد، علیرغم اینکه ضریب نفوذ مولیبدن در تیتانیوم بالاست. مولیبدن دارای نقطه ذوب  $2623^{\circ}\text{C}$  است، که تقریباً  $1000^{\circ}\text{C}$  بالاتر از نقطه ذوب تیتانیوم (با دمای ذوب  $1668^{\circ}\text{C}$ ) می‌باشد؛ و این موضوع باعث دشواری انحلال مولیبدن در تیتانیوم می‌شود. بنابراین یکی از دغدغه‌های اصلی تولید آلیاژهای Ti-xMo نفوذ و همگن شدن مولیبدن در زمینه تیتانیومی می‌باشد (۲۰، ۲۱). ذوب لیزری انتخابی یکی از فناوری‌های ساخت مواد است که می‌توان طیف وسیعی از فلزات خالص و آلیاژها را توسط این روش و با آلیاژ سازی درجا<sup>۳</sup> تولید کرد (۲۲). در این روش به دلیل ذوب تیتانیوم و در بر گرفته شدن ذرات مولیبدن توسط مذاب می‌توان توزیع یکنواخت مولیبدن را در زمینه تیتانیومی تسهیل کرد (۲۳). این فناوری که روشی بر پایه بستر پودر می‌باشد، یک روش ساخت لایه به لایه است که معمولاً برای چاپ قطعات پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۴، ۲۵).

در حال حاضر فرآیند ذوب لیزری انتخابی، به‌طور گسترده برای تولید آلیاژهای تیتانیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش تلاش بر این است که با استفاده از مخلوط پودری تیتانیوم و مولیبدن با روش ذوب لیزری انتخابی، آلیاژی نسبتاً همگن به دست آید (آلیاژسازی درجا). بنابراین به منظور بررسی اثر افزوده شدن مولیبدن بر تیتانیوم، دو سری نمونه، آلیاژ Ti-۱۰Mo با مخلوط پودر Ti-۱۰Mo و Ti خالص توسط پودر تیتانیوم به عنوان مرجع، به روش ذوب لیزری انتخابی چاپ شد. ریزساختار Ti-۱۰Mo و Ti خالص از نقطه نظر همگن شدن فازها و تاثیر افزوده شدن مولیبدن بر رفتار خوردگی آلیاژ تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی به بررسی و مقایسه رفتار خوردگی این دو نمونه پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

### ۱- مواد و روش ساخت نمونه‌ها

در این پژوهش، از پودر Ti (با خلوص ۹۹ درصد و اندازه ذرات ۴۵-۲۰ میکرون، Technik GmbH TLS)، و مولیبدن (با خلوص ۹۹ درصد و اندازه حدودی ذرات ۲۰ میکرون، Sigma-Aldrich) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. برای ساخت نمونه Ti از پودر تیتانیوم خالص و برای نمونه Ti-۱۰Mo، پودر تیتانیوم و مولیبدن بترتیب با درصد وزنی ۹۰ و ۱۰ در محفظه‌های سرامیکی بدون گلوله به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شدند. جزئیات بیشتر ساخت نمونه در پژوهش قبلی به تفصیل توضیح داده شد است (۲۵).

تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل استحکام ویژه بالا، زیست سازگاری خوب و خواص خوردگی قابل قبول، به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلفی از جمله هوافضا، مهندسی پزشکی، هسته‌ای و دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱-۳). تیتانیوم یک عنصر آلوتروپ می‌باشد که در دمای اتاق دارای ساختار بلور هگزاگونال<sup>۱</sup> (فاز  $\alpha$ ) و در دمای بالاتر از  $882^{\circ}\text{C}$  دارای ساختار بلوری مکعب مرکز پر<sup>۲</sup> (فاز  $\beta$ ) است (۴). در حین سرد شدن از دمای بالاتر از استحاله فاز  $\beta$  یعنی بالاتر از دمای  $882^{\circ}\text{C}$  در تیتانیوم استحاله آلوتروپیک رخ داده و بسته به سرعت سرد شدن، فاز  $\beta$  موجود در ساختار تیتانیوم خالص می‌تواند به فاز  $\alpha$  یا  $\alpha'$  تبدیل شود. در حالت سرد شدن آهسته، فاز  $\beta$  موجود در تیتانیوم بیشتر به فاز تعادلی  $\alpha$  تبدیل می‌شود اما اگر نرخ سرد شدن بالا باشد، فاز  $\beta$  موجود بیشتر به فاز  $\alpha'$  که یک فاز غیرتعادلی است، تبدیل می‌شود. هر دو فاز  $\alpha$  و  $\alpha'$  دارای ساختار بلوری هگزاگونال بوده و پارامتر شبکه هر دو فاز بسیار نزدیک به هم است (۳-۸). در حین ساخت نمونه‌های تیتانیومی به روش‌های چاپ سه بعدی از جمله ذوب لیزری انتخابی، سرعت سرمایش بالا منجر به تبدیل فاز  $\beta$  به فاز غیرتعادلی  $\alpha'$  می‌شود. ریزساختار تیتانیوم عمدتاً شامل مارتنزیت<sup>۱</sup>  $\alpha'$  سوزنی به همراه فاز  $\alpha$  لایه‌ای می‌باشد؛ به‌طور کلی، حضور مارتنزیت سوزنی شکل  $\alpha'$  می‌تواند باعث کاهش مقاومت به خوردگی شود (۹، ۱۰). آلیاژهای تیتانیوم نوع  $\beta$  به دلیل مقاومت به خوردگی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. مولیبدن یکی از عناصر پایدار کننده فاز  $\beta$  در آلیاژهای تیتانیوم می‌باشد که یک عنصر غیر سمی و زیست سازگار بوده و حداقل مقدار مولیبدن مورد نیاز برای پایداری فاز  $\beta$  در آلیاژهای Ti-Mo، ۱۰٪ گزارش شده است (۱۱-۱۳).

ژائو و همکاران تاثیر افزودن مولیبدن را بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژهای ریختگی Ti-xMo آبیله شده را بررسی کردند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که افزایش مقدار مولیبدن، مقدار فاز  $\beta$  را افزایش داده و مقاومت به خوردگی آلیاژهای Ti-xMo در HCl را بهبود می‌دهد (۱۴). در پژوهشی دیگر، تاثیر افزودن مولیبدن بر آلیاژ Ti-(۲۰-۸)-Mo تولید شده توسط متالورژی پودر مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش مقاومت به خوردگی CP-Ti، V۴-Al۶-Ti و Ti-(۲۰-۸)-Mo با هم مقایسه شد؛ نتایج حاکی از آن بود که با افزودن مولیبدن، مقادیر دانسیته جریان خوردگی آلیاژهای Ti-Mo کاهش و پتانسیل آن‌ها افزایش می‌یابد، همچنین مقاومت به خوردگی آلیاژهای Ti-(۲۰-۸)-Mo بیشتر از CP-Ti و V۴-Al۶-Ti بود (۱۵). آلوس و همکاران (۱۶)، تایید کردند رفتار خوردگی آلیاژ Ti-10Mo ریخته‌گری شده در سرم فیزیولوژیکی فلئویدار بهتر از آلیاژ V۴-Al۶-Ti ریخته‌گری در همان محیط است و آلیاژ Ti-۱۰Mo چگالی جریانی کمتری را نشان می‌دهد.

<sup>3</sup> In situ alloying

<sup>1</sup> HCP  
<sup>2</sup> BCC

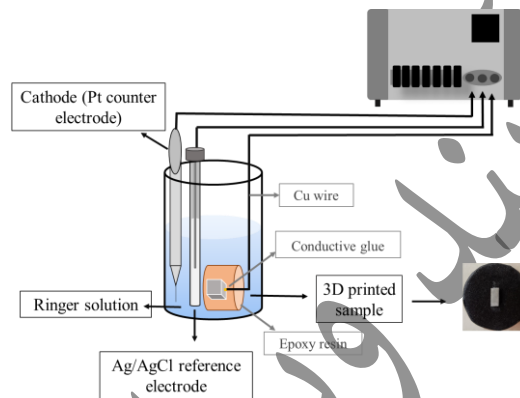
## ۲- مطالعات فازی و ریزساختار

برای مطالعه و همچنین مقایسه فازهای تشکیل دهنده آلیاژ ۱۰Mo Ti و Ti- Ti خالص از دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens D5000 XRD مجهز به تابش  $\text{Cu K}\alpha$  استفاده شد. الگوهای پراش با طول موج  $1/5469$  درجه آنگستروم در زوایای  $(2\theta)$   $20^\circ$  الی  $90^\circ$  با گام زاویه‌ای  $0.02^\circ$  در هر ثانیه  $(2^\circ \cdot \text{s}^{-1})$  ثبت شد و از نرم افزار X'pert High Score plus برای تفسیر داده‌ها استفاده شد. به منظور تصویربرداری، سطوح موردنظر مورد عملیات متالوگرافی قرار گرفتند و با محلول کرول (50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 2.5 ml  $\text{HNO}_3$ , 1.5 ml HF) اچ شدند. به منظور بررسی ریزساختار مقطع عرضی نمونه‌های چاپ شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۵</sup> مدل

3 FE- SEM Tescan Mira مجهز به سیستم EDS و میکروسکوپ نوری مدل Olympus BH2-UMA استفاده شد.

## ۳- آزمون‌های الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی نمونه Ti-۱۰Mo و Ti خالص چاپ شده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به وسیله پتانسیواستات IIVIUM NANO 3207 مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور مطابق طرحواره شکل ۱ از سلول سه الکترودی شامل الکترود نقره-کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود مخالف و نمونه به عنوان الکترود کار و از محلول رینگر (۰/۱۶ گرم سدیم کلرید، ۰/۰۳ گرم پتاسیم کلرید و ۰/۰۳۳ گرم کلسیم کلرید) به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد.



شکل ۱- طرحواره سلول خوردگی سه الکترودی مورد استفاده برای آزمون‌های الکتروشیمیایی.

## نتایج

### ۱- تصاویر پودری

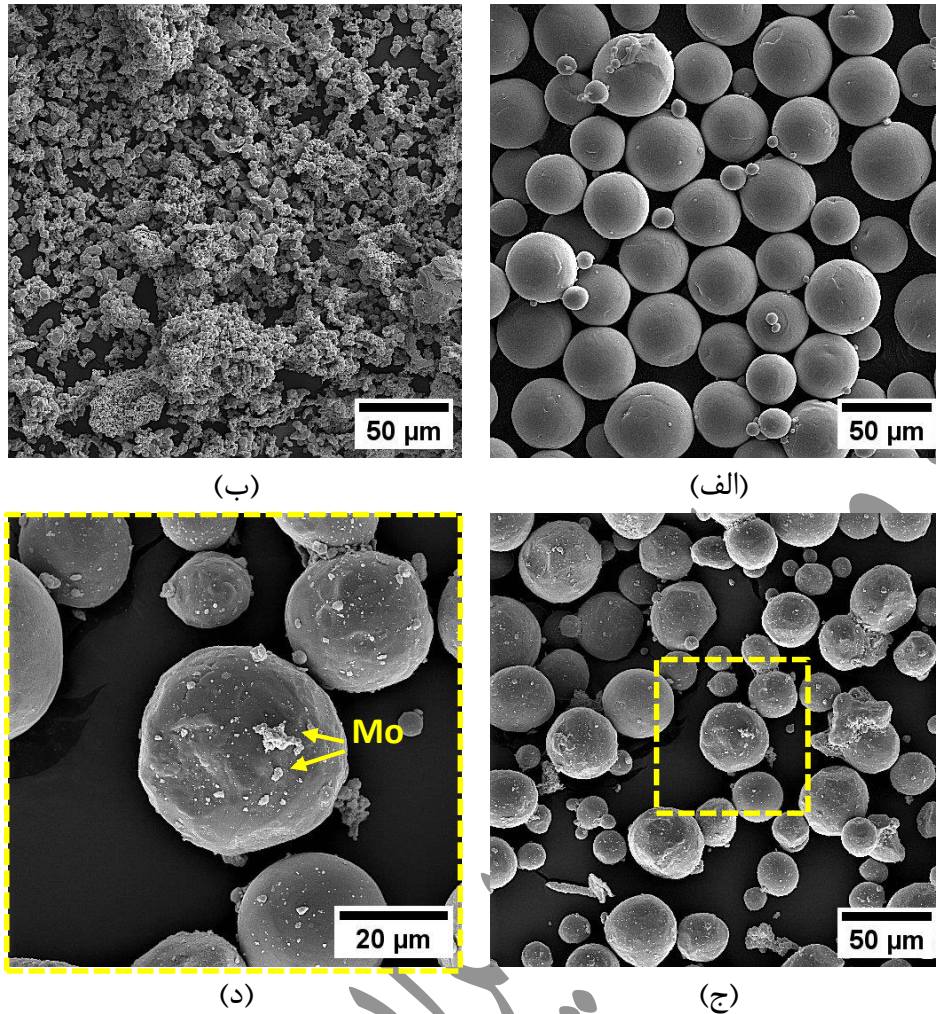
در شکل ۲ مورفولوژی میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای اولیه و مخلوط پودری نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲-الف، پودرهای تیتانیوم کروی شکل بوده و سطحی صاف دارند، که همراه با یک سری ذرات ماهواره‌ای دیده می‌شوند. در حالی که پودرهای مولیبدن (شکل ۲-ب) به شکل خوشه‌های چند وجهی دیده می‌شوند که از به هم پیوستن ذرات ریزتر تشکیل شده‌اند. مطابق شکل ۲-ج و د، بعد از ۲۴ ساعت مخلوط کردن پودر Ti-۱۰Mo، مشاهده می‌شود که برخی از ذرات پودر مولیبدن از هم جدا شده و در سراسر پودر تیتانیوم پخش شده‌اند، که به صورت ذرات کوچک سفید رنگ بر روی ذرات کروی پودر تیتانیوم نمایان است.

قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها سنباده زنی و سپس توسط خمیر الماسه پولیش داده شد که برای عکس برداری و تشخیص بهتر حفرات ایجاد شده بعد از خوردگی مناسب باشند. به منظور حصول پایداری الکتروشیمیایی، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در محلول رینگر قرار داده شد و پس از حصول اطمینان از پایداری، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای با نرخ روبش  $5 \text{ mV/Sec}$  در محدوده پتانسیل  $-500$  الی  $+800$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام گرفت و پس از رسیدن به پتانسیل آندی  $+800$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، معکوس شد.

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس  $0.1$  تا  $10^5 \text{ Hz}$  با گستره تناوب  $10 \pm \text{mV}$  نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. نمودارهای حاصل از آزمون توسط نرم افزار Zsim (Ver. 3.21) آنالیز و تحلیل شدند.

<sup>5</sup> Fe-SEM

<sup>4</sup> Radiation

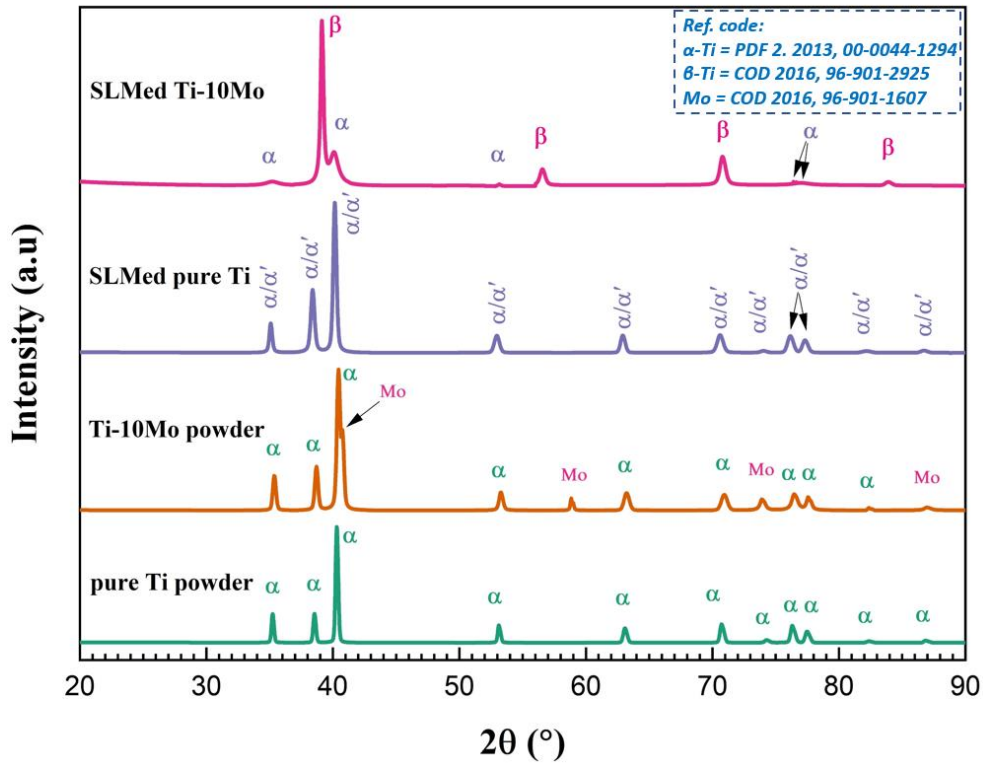


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی با آشکارساز الکترون ثانویه از پودر، (الف) پودر Ti خالص، (ب) پودر Mo خالص و (ج) مخلوط پودر Ti-10Mo و (د) تصویر ج در بزرگنمایی بالاتر.

سرمایش بالا در طی فرآیند ذوب لیزری انتخابی امکان تشکیل مارتنزیت در طی این روش ساخت وجود دارد (۲۶)؛ ولی با توجه به همپوشانی داشتن پیکها و ساختار بلوری یکسان هارتزیت ( $\alpha'$ ) با فاز  $\alpha$  امکان تفکیک پیکها در آزمون XRD فراهم نمی‌باشد. بررسی پیکهای Ti-10Mo چاپ شده نشان می‌دهد برخی از پیکهای  $\alpha$  که در مخلوط پودر Ti-10Mo وجود داشته‌اند، بعد از چاپ در زوایای  $38/67^\circ$ ،  $33/17^\circ$ ،  $63/17^\circ$  و  $70/88^\circ$  حذف و در اثر نفوذ مولیبدن در زوایای  $39/1^\circ$ ،  $52/56^\circ$ ،  $70/75^\circ$  و  $83/84^\circ$  فاز  $\beta$  پدیدار گشته است.

## ۲- مطالعات فازی و ریزساختار

در شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس پودر Ti خالص، مخلوط پودری Ti-10Mo، نمونه‌های چاپ شده Ti خالص و Ti-10Mo نشان داده شده است. پیکهای مربوط به پودر Ti خالص و مخلوط پودر Ti-10Mo هر دو متشکل از فازهای  $\alpha$  با ساختار بلوری هگزاگونال (HCP) می‌باشند، با این تفاوت که در مخلوط پودر Ti-10Mo پیکهای مربوط به مولیبدن نیز (در زوایای  $40/75^\circ$ ،  $58/85^\circ$ ،  $73/9^\circ$  و  $86/95^\circ$ ) مشاهده می‌شود. بعد از چاپ نمونه‌ها، بررسی پیکهای مربوط به Ti خالص نشان می‌دهد نمونه متشکل از فاز  $\alpha$  می‌باشد. با توجه به سرعت



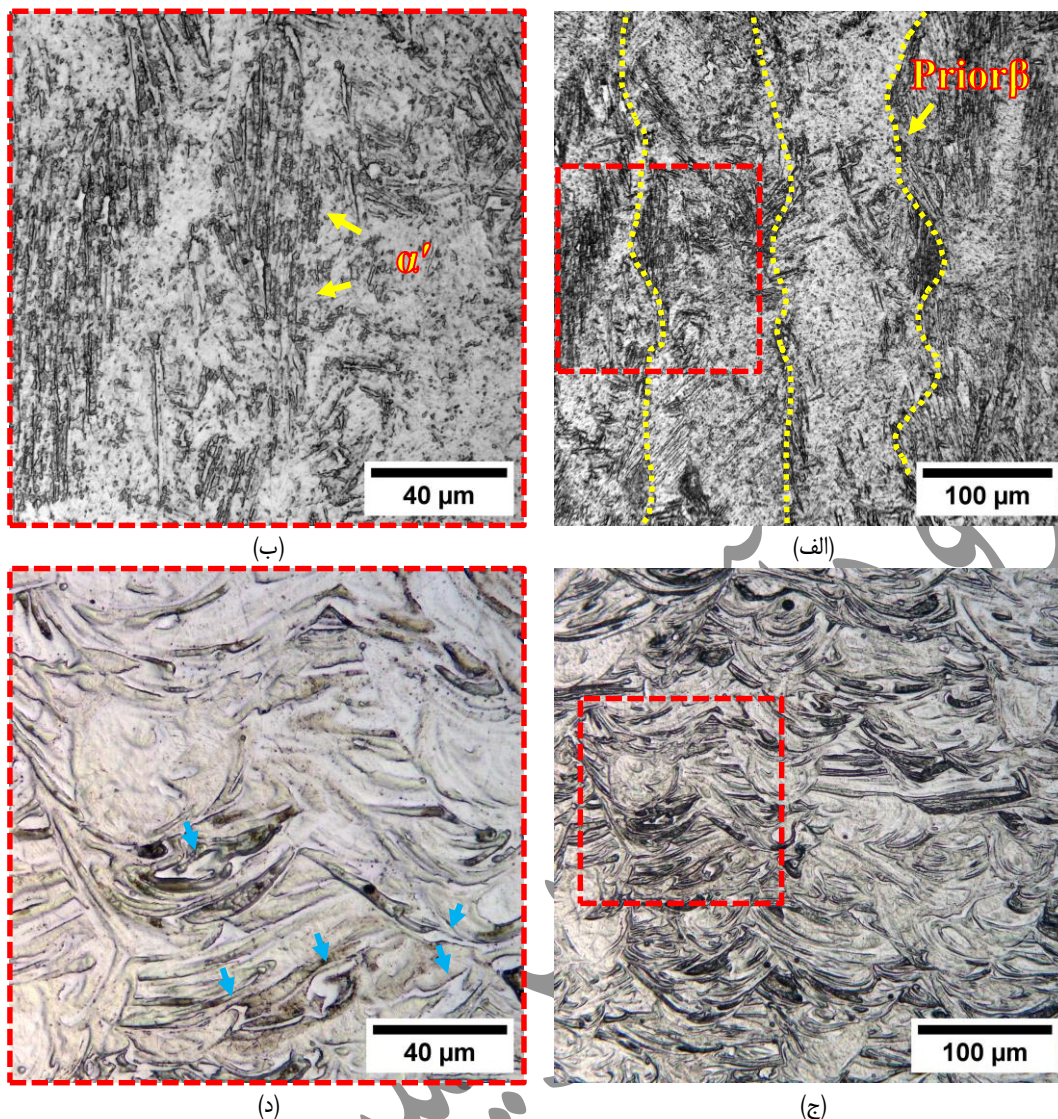
شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس، پودر Ti خالص، مخلوط پودر Ti-10Mo، Ti خالص چاپ شده و آلیاژ Ti-10Mo چاپ شده.

سطح بالایی لایه قبلی چاپ شده از طریق فرآیند ذوب و انجماد صورت گرفته می‌گیرد و ماهیت بلوری ساختار جدید را لایه‌های چاپ شده قبلی تعیین می‌کند (۲۹-۳۱). به دلیل نرخ سرد شدن بالای فرآیند ذوب لیزری انتخابی درون این دانه‌های  $\beta$  فاز مارتزیت ( $\alpha'$ ) تشکیل شده است (فلش زرد رنگ) (۲۶). در شکل ۴ - ج و د، سطح مقطع آلیاژ Ti-10Mo از حوضچه‌های مذابی تشکیل شده است، که به صورت نامنظم کنار هم فرار گرفته و درون آن‌ها انجمال مولیبدن به صورت رگه‌های سفید رنگ (فلش آبی رنگ) نمایان می‌باشد که در اثر جریان‌های مارانگونی حاکم در حوضچه مذاب، به اطراف و داخل حوضچه کشیده شده‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که این رگه‌ها غنی از مولیبدن بوده و در واقع از فاز  $\beta$  تشکیل یافته‌اند (۲۵، ۳۲). مقدار این فاز با توجه به تصاویر ریزساختاری قابل توجه بوده، به طوری که با آنالیز اشعه ایکس نیز قابل شناسایی است.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع عرضی نمونه‌های Ti-10Mo خالص و Ti-10Mo را نشان می‌دهد. در شکل ۴ - الف و ب، بر خلاف نتایج مطالعات فازی که هیچ فاز  $\beta$ ی (به علت درصد کم) در الگوهای پراش اشعه ایکس Ti خالص شناسایی نشد، در سطح مقطع نمونه دانه‌های ستونی  $\beta$ ی اولیه (نقطه چین زرد رنگ) مشاهده می‌شود که به صورت همبافته<sup>۱</sup> در راستای جهت چاپ نمونه رشد یافته‌اند؛ طول این دانه‌های  $\beta$  به وضوح بلندتر از ضخامت هر یک از لایه‌های ۲۵ میکرونی است. فرآیند ذوب لیزری انتخابی، یک روش ساخت لایه به لایه است که در آن یک لایه جدید بر روی لایه قبلی چاپ می‌شود، در نمونه Ti خالص، با توجه به اینکه ترکیب شیمیایی هر لایه با لایه ماقبل خود و حتی بستر ساخت یکسان است، با توجه به ساختار بلوری یکسان بستر و نمونه Ti خالص، برای اینکه فلز به صورت همبافته رشد کند نیاز به هسته‌زایی یک فاز جدید نخواهد بود و رشد به صورت خود به خودی (بدون مانع انرژی فعال سازی) تا زمانی که دما به زیر مایع کاهش یابد، ادامه خواهد یافت (۲۷، ۲۸). رشد همبافته ارتباط نزدیکی با اثر هدایت حرارتی در این فرآیند دارد و از طریق جوانه‌زنی بر روی

<sup>۱</sup> Epitaxial

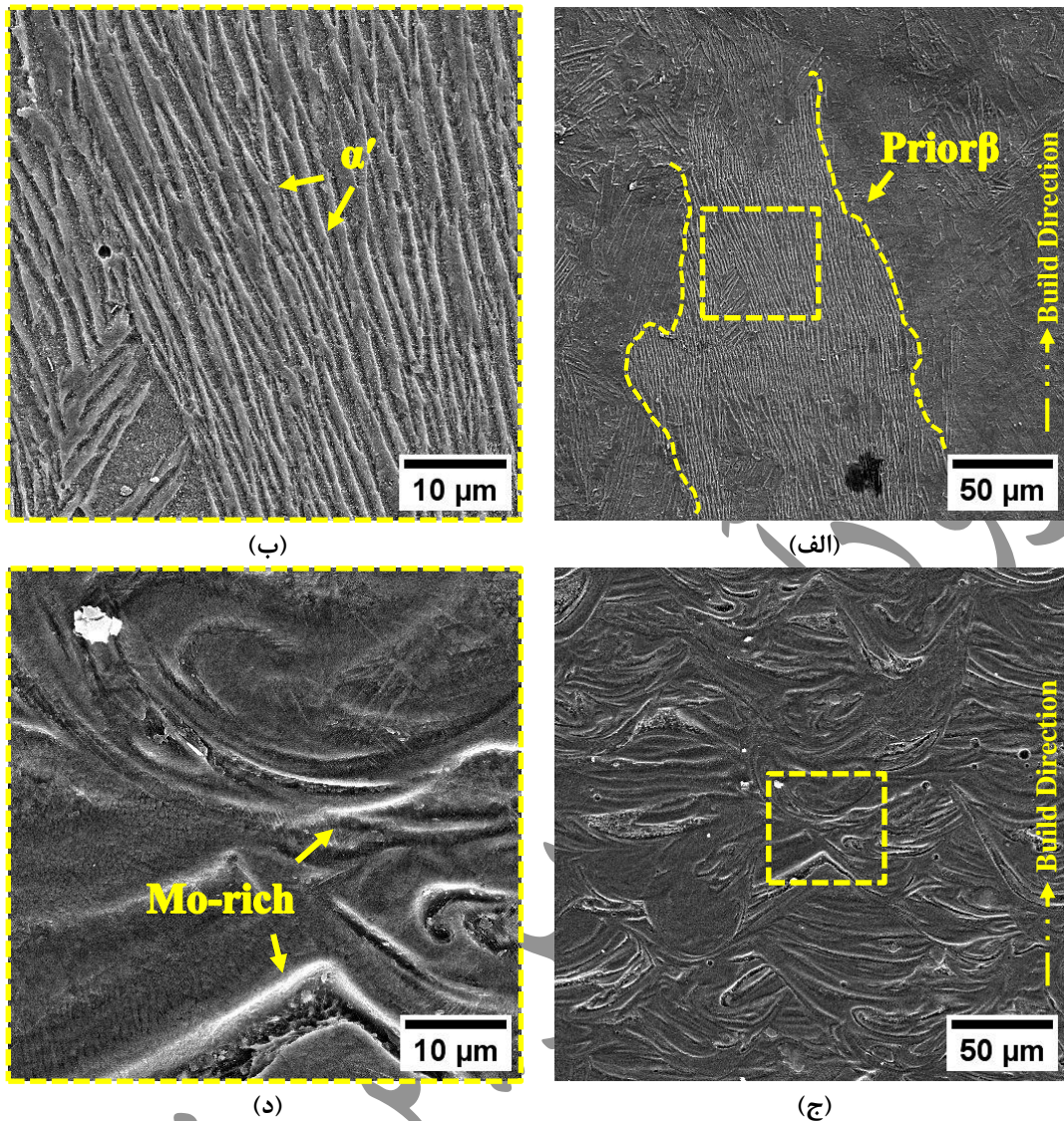




شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع؛ (الف) نمونه Ti خالص، (ب) تصویر الف با بزرگنمایی بالاتر، (ج) نمونه Ti-10Mo، (د) تصویر ج با بزرگنمایی بالاتر.

Ti خالص، حوضچه‌های مذاب که در داخل و اطراف آنها انحلال مولیبدن به صورت هاله‌های سفید رنگ که همان مذاب تیتانیوم غنی از مولیبدن است، مشاهده می‌شود. در تصاویر با بزرگنمایی بالاتر مربوط به آلیاژ Ti-10Mo (شکل ۵-د)، فاز مارتنزیت سوزنی در اطراف حوضچه‌های مذاب مشاهده می‌شود که با توجه به سرعت انجماد بالا در فرآیند ذوب لیزری انتخابی، ایجاد مارتنزیت دور از انتظار نیست.

برای بررسی بیشتر و دقیق‌تر از سطح مقطع نمونه‌های Ti خالص و Ti-10Mo تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شد، که در شکل ۵ قابل مشاهده است. ریزساختار Ti خالص (شکل ۵-الف و ب) شامل دانه‌های  $\beta$  اولیه به شکل ستونی است که در داخل این دانه‌ها مارتنزیت‌های  $\alpha$  سوزنی تشکیل شده‌اند. در تصاویر الکترون روبشی آلیاژ Ti-10Mo (شکل ۵-ج) همانند تصاویر نوری و بر خلاف



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع؛  
 (الف) نمونه Ti خالص، (ب) تصویر الف با بزرگنمایی بالاتر، (ج) نمونه Ti-10Mo، (د) تصویر ج با بزرگنمایی بالاتر.

### ۳- رفتار الکتروشیمیایی

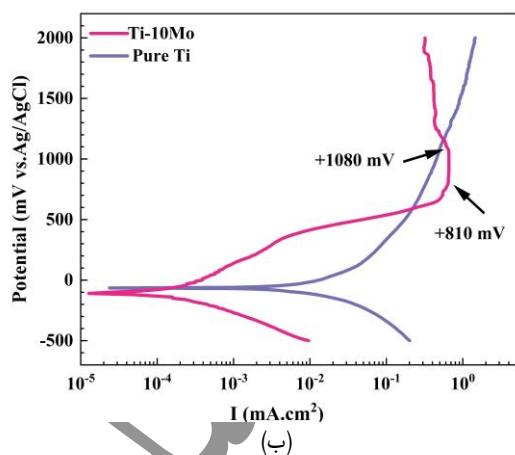
جهت مثبت، چگالی جریان نیز به طور پیوسته افزایش یافته و کاتیون‌های فلزی و الکترون در محلول ( $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ ) آزاد می‌شود.

با ادامه روبش پتانسیل در جهت پتانسیل‌های نجیب‌تر، یک ناحیه گذار فعال/غیر فعال بر روی نمودار نمایان شده و در پتانسیل +۸۱۰ الی +۱۰۸۰ میلی‌ولت، نمونه یک غیر فعال شدن اولیه<sup>۱</sup> را تجربه می‌کند که در این ناحیه چگالی جریان، مقدار تقریباً ثابت ۰/۶۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. با ادامه روبش در جهت آندی، در پتانسیل‌های بالاتر از +۱۰۸۰ میلی‌ولت (شکل ۶- الف و ب) چگالی جریان به مقادیر کمتر (به طور میانگین ۰/۵۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر

شکل ۶- الف منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای نمونه‌های Ti و Ti-۱۰Mo خالص را نشان می‌دهد که در بازه‌ی -۵۰۰ الی +۸۰۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) اندازه‌گیری شده است. برای نمایان شدن جزئیات بیشتر و بررسی رفتار دو نمونه در ناحیه فعال و نحوه غیرفعال شدن (تشکیل لایه اکسید غیر فعال)، همان منحنی به صورت متمرکز در محدوده پتانسیلی -۵۰۰ الی +۲۰۰۰ میلی‌ولت در شکل ۶- ب رسم شده است. مطابق شکل ۶- ب منحنی مربوط به آلیاژ Ti-۱۰Mo در شاخه آندی یک ناحیه فعال واضح (قابل تفکیک از ناحیه غیر فعال) در بازه‌ی پتانسیلی -۱۱۰ الی +۷۰۰ میلی‌ولت از خود نشان می‌دهد، که در این ناحیه با روبش پتانسیل در

<sup>1</sup> Primary passivation

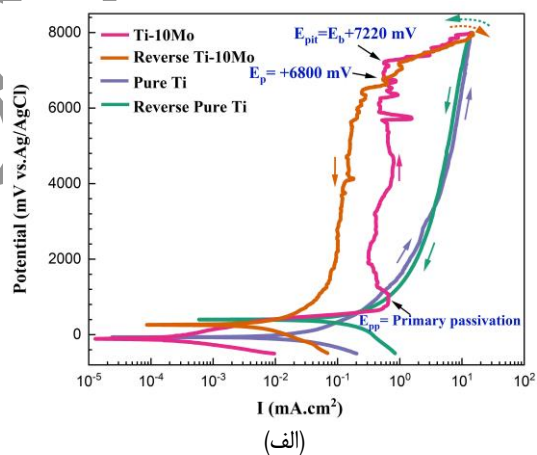
همچنین تا پتانسیل آندی  $+8000$  میلی‌ولت هیچ نوسان مربوط به تشکیل حفرات ناپایدار و هیچ ناحیه فرا رویین حداقل تا زمان معکوس کردن جهت روبش پتانسیل قابل تشخیص نیست. با معکوس کردن پتانسیل پس از رسیدن به پتانسیل آندی  $+8000$  میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$ )، در منحنی مربوط به نمونه  $Ti-10Mo$  یک حلقه پسماند مثبت شکل می‌گیرد و با ادامه‌ی روبش، منحنی معکوس، منحنی رفت را در پتانسیل آندی  $+6800$  میلی‌ولت ( $E_p$ ) و چگالی جریان  $0.53$  میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع قطع می‌کند. این پتانسیل تحت عنوان پتانسیل حفاظت شناخته می‌شود، به این صورت که در پتانسیل‌های پایین‌تر از این مقدار، ممکن است حفراتی که بر روی لایه اکسید تشکیل شده است، در حین پلاریزاسیون رشد کند، اما هیچ حفره جدیدی تشکیل نخواهد شد. اما در پتانسیل‌های مثبت‌تر از این مقدار امکان تشکیل حفرات جدید و شکستن لایه اکسید وجود دارد. در منحنی مربوط به  $Ti$  خالص مشاهده می‌شود که با معکوس کردن پتانسیل، حلقه پسماند منفی شکل می‌گیرد و دانسیته جریان روبش معکوس کمتر از دانسیته جریان روبش مستقیم است. با توجه به اینکه یک لایه اکسید غیر فعال این نمونه در حین روبش مستقیم تا پتانسیل آندی  $+8000$  میلی‌ولت شکسته نشد، تشکیل حلقه پسماند منفی قابل پیش‌بینی بود.



شکل ۶- (الف) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای  $Ti-10Mo$  و  $Ti$  خالص چاپ شده به روش ذوب لیزری انتخابی، در محلول رینگر (ب) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای  $Ti-10Mo$  و  $Ti$  خالص، نشان داده شده در بازه‌ی  $-500$  میلی‌ولت الی  $+2000$  میلی‌ولت.

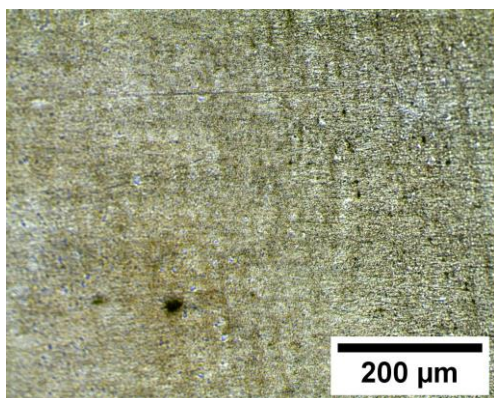
شکستن لایه اکسید غیر فعال را بر روی سطح فلز تایید می‌کند. از طرفی در بررسی میکروسکوپی سطح  $Ti$  خالص در شکل ۷-ب هیچ گونه اثری از خوردگی حفره‌ای بعد از آزمون خوردگی دیده نشد. با توجه به اینکه در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای هیچ ناحیه فرا رویینی در منحنی  $Ti$  خالص، حداقل تا پتانسیل آندی  $+8000$  میلی‌ولت دیده نشد و با معکوس کردن جهت روبش پتانسیل حلقه پسماند منفی

مربع) انتقال پیدا کرده و سپس وارد یک ناحیه غیر فعال ثانویه گسترده‌تر می‌شود، این انتقال چگالی جریان به مقادیر کمتر، نشان دهنده تشکیل و رشد یک لایه اکسید غیر فعال پایدارتر بر روی سطح فلز می‌باشد. با ادامه دادن روبش پتانسیل در جهت آندی، چگالی جریان تقریباً ثابت باقی می‌ماند. لایه اکسید غیر فعال تشکیل شده بر روی نمونه  $10Mo$   $Ti-$  مطابق با شکل ۶-الف تا پتانسیل  $5680$  میلی‌ولت، حالت غیر فعال خود را حفظ کرده و با افزایش پتانسیل، چگالی جریان خوردگی تغییر محسوسی پیدا نمی‌کند. اما در پتانسیل‌های بالاتر، یعنی در محدوده‌ی  $5680$  الی  $7220$  میلی‌ولت نوسانات چگالی جریان و سپس نواحی غیر فعال کوچکی بر روی منحنی دیده می‌شود، که ممکن است مربوط به تشکیل حفرات ناپایدار بر روی نمونه باشد، که لایه اکسید غیر فعال توانسته است دوباره خود را ترمیم کند. در نهایت در پتانسیل‌های بالاتر از  $7220$  میلی‌ولت ( $E_p$ ) لایه اکسید غیر فعال شکسته شده و به عبارتی وارد منطقه‌ی فرا رویین می‌شود و با افزایش پتانسیل، چگالی جریان خوردگی به شدت افزایش یافته و در پتانسیل آندی  $+8000$  میلی‌ولت چگالی جریان به بیش از  $1.4/3$  میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد. در بازه‌ی پتانسیلی  $-500$  الی  $+2000$  میلی‌ولت، منحنی پلاریزاسیون مربوط به  $Ti$  خالص (شکل ۷-ب)، بدون انتقال به مقادیر با شدت جریان کمتر (که می‌تواند نشان دهنده تشکیل یک لایه اکسید غیر فعال مقاوم‌تر باشد) از ناحیه فعال آندی وارد ناحیه غیر فعال می‌شود.

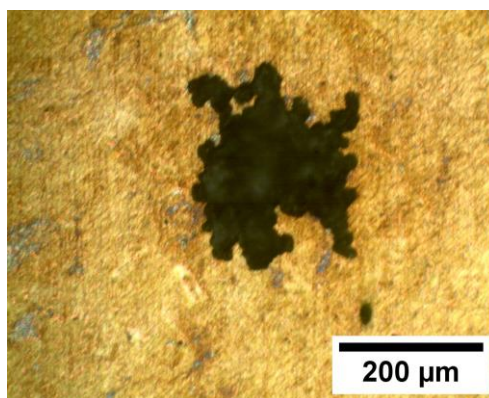


در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژ  $Ti-10Mo$  و  $Ti$  خالص چاپ شده بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای در محلول رینگر آورده شده است. بررسی میکروسکوپی سطح نمونه آلیاژی  $Ti-10Mo$  چاپ شده بعد از آزمون خوردگی در شکل ۷-الف، در تطابق با منحنی پلاریزاسیون در شکل ۶-الف (شکست لایه اکسید غیر فعال و همچنین تشکیل حلقه پسماند مثبت)، وجود حفرات متعدد ناشی از

تشکیل شد و منحنی اسکن معکوس منحنی اسکن مستقیم را قطع نکرد، عدم وجود خوردگی حفره‌ای بر روی سطح  $Ti$  خالص دور از انتظار نیست.



(ب)



(الف)

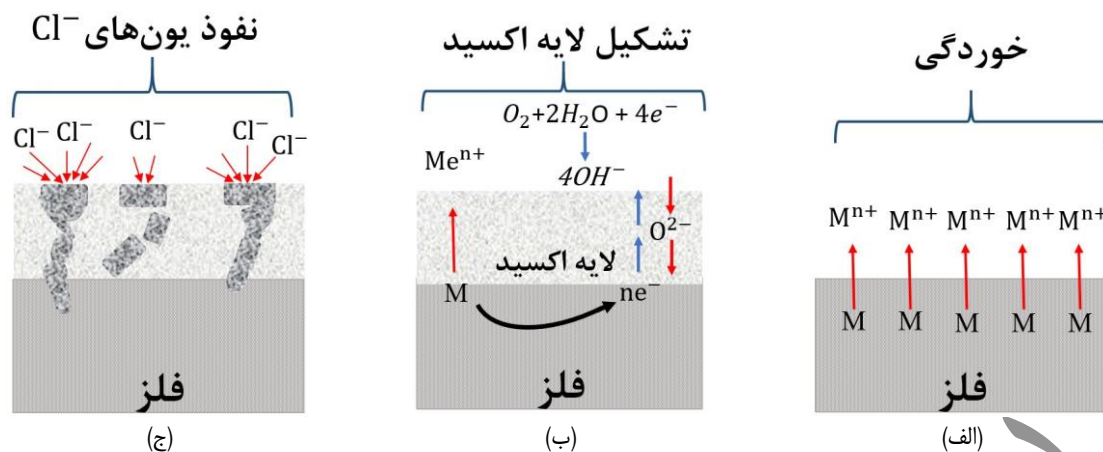
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای در محلول رینگر؛ (الف) آلیاژ  $Ti-10Mo$  و (ب)  $Ti$  خالص چاپ شده.

ناپایدار و (۳) رشد و اشاعه حفره (۳۵-۳۸). در واقع لایه اکسید غیر فعال سطح فلز را می‌پوشاند و از نفوذ یون‌های مهاجم جلوگیری می‌کند (۳۹). اما با توجه به اینکه محلول رینگر مورد استفاده در آزمون‌های خوردگی حاوی یون‌های مهاجم، به ویژه کلر است، هنگامی که نمونه در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد، سطح فلز دچار خوردگی شده و مطابق شکل ۸- الف و ب، یک لایه اکسید بر روی فلز تشکیل می‌شود. گرچه سازوکاری که توسط آن یون‌های مهاجم به درون لایه اکسید نفوذ می‌کند به طور کامل شناخته شده نیست، اما برخی مطالعات نشان می‌دهد که این یون‌های مهاجم می‌توانند تحت پتانسیل‌های اعمالی بالا، یا از طریق عیوب موجود در لایه اکسید، تونل‌های ایجاد شده توسط فصل مشترک نانو بلورها و فازهای آمورف و یا در امتداد جاهای خالی اکسیژن (جاهای خالی کاتیون‌ها) و یا یون‌های فلزی (جاهای خالی آنیون‌ها) مطابق شکل ۸- ج به درون لایه اکسید غیر فعال نفوذ کنند (۴۰، ۴۱). البته کوچک بودن اندازه یون‌های کلر (شعاع  $1/81$  آنگسترم)، در فراهم نمودن امکان نفوذ اهمیت بسزایی دارد.

افزودن عناصر آلیاژی خاص می‌تواند مقاومت به خوردگی حفره‌ای فلز پایه را بهبود بخشد (۳۳). با این حال، افزودن این عناصر ممکن است منجر به ایجاد نقص‌های بلوری، فازهای متمایز و ایجاد زوج‌های گالوانیکی در فلز شود. این زوج‌های گالوانیکی می‌توانند منجر به خوردگی حفره‌ای شوند. همانطور که در شکل ۴ (ج و د) و شکل ۵ (ج و د) اشاره شد، در آلیاژ  $Ti-10Mo$  رگه‌های غنی از مولیبدنی که در کنارها و داخل حوضچه‌های مذاب وجود دارد. حال با توجه به جدول سری الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (۳۴) پتانسیل استاندارد عنصر مولیبدن نجیب‌تر از عنصر تیتانیوم می‌باشد. این رگه‌های غنی از مولیبدن، به دلیل پتانسیل نجیب‌تر خود، می‌توانند در مقایسه با نواحی اطراف، از جمله زمینه تیتانیومی یا نواحی با غلظت کمتر مولیبدن، زوج‌های گالوانیکی را تشکیل داده و به عنوان کاتد عمل کنند. در نتیجه، در مناطق دارای پتانسیل منفی‌تر (مانند زمینه تیتانیومی)، خوردگی حفره‌ای به صورت انتخابی ایجاد می‌شود.

فرآیند ایجاد حفره در خوردگی حفره‌ای را می‌توان سه مرحله در نظر گرفت: (۱) شکسته شدن لایه غیر فعال، (۲) تشکیل شدن حفرات

<sup>1</sup> Electromotive force

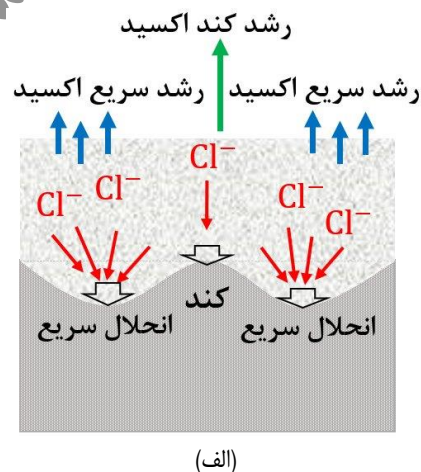
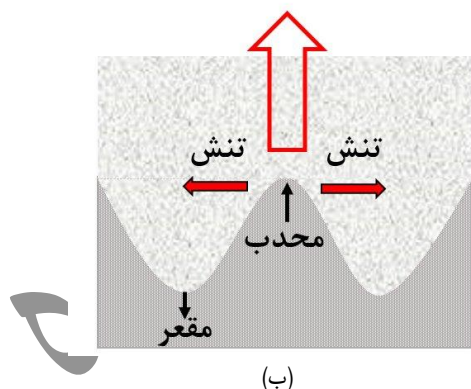


شکل ۸- طرحواره نحوه تشکیل لایه اکسید غیر فعال بر روی فلز (الف) و (ب) قرار گرفتن فلز در معرض محیط خورنده، وقوع واکنش های آندی، کاتدی و تشکیل لایه اکسید غیر فعال و ایجاد جاهای خالی آنیون ها و کاتیون ها، (ج) نفوذ یون های کلر به درون لایه غیر فعال.

آن ناحیه گردد. به عبارت دیگر، در ناحیه ای که عبور سریع یون های مهاجم را داریم، یک سطح مقعر ایجاد می شود و در نواحی که یون ها کمتر عبور می کنند، سطح به صورت محدب باقی می ماند (شکل ۹-ب). رشد سریع لایه اکسید در نواحی مقعر و رشد کند در نواحی محدب منجر به ایجاد تنش مکانیکی و در نهایت شکست موضعی لایه اکسید غیرفعال می گردد. مشابه چنین بحثی توسط ژانگ و همکاران (۴۰)، ارائه شده است.

باتوجه به موارد یاد شده، اگر تونل ها و جاهای خالی آنیونی و کاتیونی متصل به هم باشد، عبور یون های مهاجم سریعتر اتفاق می افتد، در غیر این صورت عبور یون ها احتمالاً کند و یا اصلاً امکان پذیر نخواهد بود (شکل ۸-ج). مطابق با شکل ۹-الف، عبور متفاوت یون های مهاجم باعث ایجاد نرخ خوردگی ناهمگن و غیر یکنواخت در نواحی مختلف فلز می شود. به این ترتیب، پس از نفوذ یون های کلر به داخل لایه اکسید غیرفعال، غلظت بالای یون کلر در یک ناحیه می تواند باعث انحلال سریع فلز در آن قسمت و منجر به رشد سریع لایه اکسید غیرفعال در

محل از هم گسیختگی لایه اکسید



شکل ۹- (الف) رشد ناهمگن لایه اکسید غیر فعال در اثر میزان نفوذ متفاوت یون های مهاجم، (ب) شکستن موضعی لایه اکسید غیر فعال در اثر تنش مکانیکی.

که مشاهده می شود "شبه غیرفعال شدن های" (غیر فعال شدن پس از تشکیل حفرات ناپایدار) در تلاش است که انجام شود. اگر سرعت رشد حفرات ناپایدار بیشتر از نرخ ترمیم و تشکیل مجدد لایه اکسید شبه غیرفعال در آن ناحیه باشد، در این صورت می تواند منجر به

شاید بتوان با موشکافی در منحنی رفت آلیاژ Ti-۱۰Mo (شکل ۶-الف)، به ویژه در بازه پتانسیل +۵۶۸۰ تا +۷۲۲۰ میلی ولت، نوسانات کوچک مشاهده شده را به تشکیل حفرات ناپایدار نسبت داد، که این خود می تواند دلیلی بر شکسته شدن لایه نیز باشد. هر چند

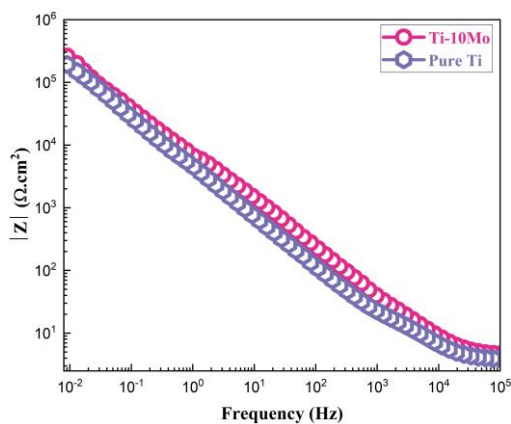
<sup>1</sup> semi-passivation

شعاع حلقه خازنی در نمودارهای نایکوئیست، امپدانس یک لایه اکسید غیرفعال بر روی آلیاژ را نشان می‌دهد؛ بدیهی است هر چه شعاع حلقه خازنی بزرگتر باشد، امپدانس و مقاومت انتقال بار لایه اکسید غیرفعال بزرگتر و در نتیجه مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود (۱۳). همانطور که مشخص است شعاع حلقه خازنی آلیاژ Ti-۱۰Mo بیشتر از Ti خالص بوده و در نتیجه امپدانس و مقاومت به خوردگی آن بهتر از Ti خالص می‌باشد.

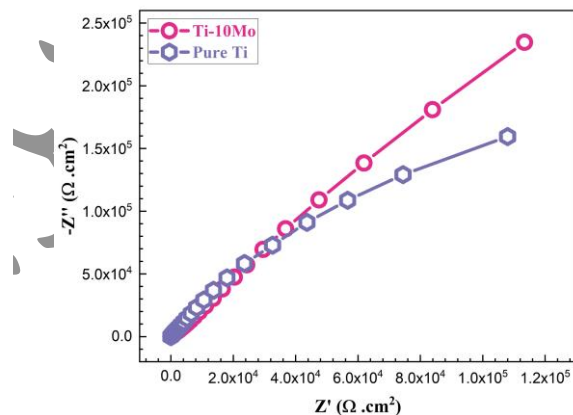
منحنی‌های بد در شکل ۱۰-ب از دو قسمت تشکیل شده است: منطقه با فرکانس بالا (محدوده‌ای با بیشترین مقدار مدول امپدانس)، در این محدوده فرکانسی ( $10^4 - 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ )، شیب نمودار تقریباً برابر صفر و ثابت است و نمایانگر مقاومت الکترولیت است (۴۵)؛ منطقه با فرکانس متوسط و پایین، در این محدوده فرکانسی (حدود  $10^{-2} - 10^4 \text{ Hz}$ )، مقادیر مدول امپدانس نمونه‌ها به صورت خطی و با شیب -۱ است، که بیانگر رفتار خازنی لایه اکسید غیرفعال و مقاومت به خوردگی بسیار خوب هر دو نمونه می‌باشد (۴۶). با مقایسه مدول امپدانس نمونه‌ها واضح است که آلیاژ Ti-۱۰Mo مقدار مدول امپدانس بالاتری (حدود  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) نسبت به Ti خالص (حدود  $10^4 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) دارد.

ایجاد حفرات پایدار به خصوص در محیط‌های حاوی یون‌های مهاجم شود. در اینجا شاید بتوان این فعال/غیرفعال شدن‌ها را دلیل نسبتاً قانع کننده‌ای برای چرایی ورود به منطقه فرا رویین دانست. از طرفی باید در نظر داشت که در لحظه ایجاد شدن حفرات ناپایدار و قبل از شروع ترمیم آن، ضخامت لایه اکسیدی که به صورت موضعی بر روی حفره موجود است کمتر از نواحی اطراف آن می‌باشد که به نوبه خود ممکن است منجر به شکستن لایه اکسید تحت شرایط تنش‌ی شود (۳۹،۴۲،۴۳). مطالعات نشان می‌دهد لایه اکسیدی که دوباره بر روی حفرات ناپایدار تشکیل می‌شود احتمالاً متخلخل است. این تخلخل نه تنها باعث فراهم شدن امکان نفوذ راحت‌تر یون‌های مهاجم می‌شود بلکه تمرکز موضعی جریان نیز به وجود می‌آید که به نوبه‌ی خود رشد دوباره حفرات ناپایدار را تسهیل و تشدید می‌کند (۳۹).

شکل ۱۰ منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های Ti و Ti-۱۰Mo خالص که در محلول رینگرن انجام گرفته شده است را به صورت منحنی‌های نایکوئیست<sup>۱</sup> و بد<sup>۲</sup> نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰-الف منحنی‌های نایکوئیست شبیه به نیم دایره ناقص بوده و نشان دهنده‌ی رفتار خازنی از یک لایه اکسید غیرفعال می‌باشد (۴۴).



(ب)



(الف)

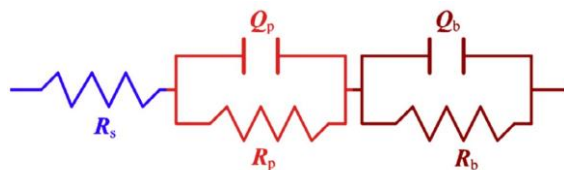
شکل ۱۰- الف) منحنی نایکوئیست و ب) منحنی بد، آلیاژ Ti-۱۰Mo و Ti خالص چاپ شده به روش ذوب لیزری انتخابی، در محلول رینگرن.

وجود لایه اکسید غیر فعال بر روی سطح فلز است. در فرکانس‌های پایین، زاویه فاز هر دو نمونه به دلیل تاثیر مقاومت لایه اکسیدی به سمت مقادیر پایین‌تر کاهش می‌یابد. در منحنی‌های مربوط به هر دو نمونه، دو پیک قابل مشاهده است، که این موضوع بیانگر وجود حداقل دو ثابت زمانی و تشکیل دو نوع لایه اکسید می‌باشد (۴۷،۴۸).

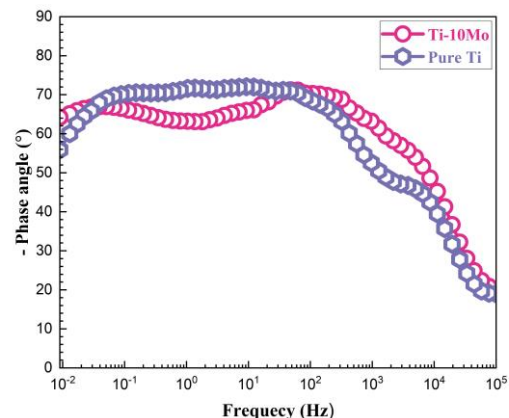
در شکل ۱۱-الف نمودار زاویه فاز برای نمونه‌های Ti و Ti-۱۰Mo خالص آورده شده است. در فرکانس‌های بالا، زاویه فاز هر دو نمونه به سمت صفر درجه افت پیدا می‌کند، که نمایانگر این موضوع است که خوردگی در این ناحیه عمدتاً تحت کنترل مقاومت الکترولیت است. برای نمونه‌های Ti و Ti-۱۰Mo خالص در منطقه مربوط به فرکانس‌های متوسط ( $10^2 - 10^3 \text{ Hz}$ )، بیشینه زاویه فاز به ترتیب مقدار حدودی  $71^\circ$  و  $72^\circ$  را نشان می‌دهد که بیانگر رفتار خازنی و

<sup>2</sup> Bode

<sup>1</sup> Nyquist



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- (الف) منحنی زاویه فاز نمونه‌های  $Ti-10Mo$  و  $Ti$  خالص چاپ شده به روش ذوب لیزری انتخابی و (ب) مدار الکتریکی معادل  $R_s(Q_pR_p)(Q_bR_b)$  مورد استفاده برای برازش و تفسیر رفتار الکتروشیمیایی منحنی‌های امپدانس.

می‌شود. همچنین  $n$  یک کمیت بدون بعد و نشانگر انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل می‌باشد و بین صفر و یک متغیر است؛ مقادیر نزدیک به یک در هر دو نمونه نشانگر رفتار خازنی و ایده‌آل لایه اکسید در این پژوهش است (۴۹). پارامترهای امپدانس شبیه‌سازی شده توسط نرم افزار Zsim در جدول ۱ آورده شده است. مقادیر  $R_p$  و  $R_b$  هر دو نمونه بسیار بزرگتر از مقادیر  $R_s$  است که این موضوع حاکی از آن است که مقاومت به خوردگی بالای هر دو نمونه عمدتاً به حفاظت یک لایه اکسید غیر فعال مربوط می‌شود (۵۰). مقادیر  $R_b$  هر دو نمونه به طور قابل توجهی بزرگتر از مقادیر  $R_p$  می‌باشد؛ که بیانگر این موضوع است که رفتار خوردگی عمدتاً توسط لایه مانع داخلی کنترل می‌شود (۵۱). همچنین آلیاژ  $Ti-10Mo$  مقادیر امپدانس ( $R_p$  و  $R_b$ ) بالاتری نسبت به  $Ti$  خالص را نشان می‌دهد که نمایانگر رفتار خوردگی بهبود یافته‌تر آلیاژ  $Ti-10Mo$  نسبت به  $Ti$  خالص است.

به منظور مطالعه بیشتر ماهیت لایه‌های اکسید ایجاد شده بر روی نمونه‌های  $Ti$  خالص و آلیاژ  $Ti-10Mo$ ، طیف امپدانس توسط یک مدار معادل با دو ثابت زمانی برازش و شبیه‌سازی شد. دلیل استفاده از این مدار معادل مشاهده دو کوهان (ثابت زمانی) بر منحنی‌های فاز در شکل ۱۱-الف می‌باشد. همچنین مطالعات نیز نشان می‌دهد لایه اکسید در  $Ti$  خالص و آلیاژهای  $Ti-xMo$  از دو نوع لایه اکسید، شامل لایه متخلخل بیرونی و لایه مانع داخلی تشکیل شده است. طرحواره‌ای از این مدار معادل مورد استفاده  $R_s(Q_pR_p)(Q_bR_b)$  در شکل ۱۱-ب آورده شده است. در این مدار معادل  $R_s$ ،  $R_p$ ،  $Q_p$ ،  $R_b$  و  $Q_b$  به ترتیب نشان دهنده مقاومت کل محلول و سیم‌های رابط، رفتار خازنی لایه متخلخل خارجی، امپدانس (مقاومت انتقال بار) لایه متخلخل خارجی، رفتار خازنی لایه مانع داخلی و امپدانس (مقاومت انتقال بار) لایه مانع داخلی می‌باشد. در اینجا  $Q$  یک عنصر فاز ثابت<sup>۱۳</sup> (CPE) است که به جای خود خازن، برای توضیح انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل استفاده

جدول ۱- پارامترهای حاصل از برازش با مدار معادل  $R_s(Q_pR_p)(Q_bR_b)$  برای منحنی‌های EIS نمونه‌های  $Ti$  خالص و آلیاژ

$Ti-10Mo$  در محلول رینگر

نمونه	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_p$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_b$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_b$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Ti	۳/۳۱	$۴/۲۳ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۸	۶۴۷/۷	$۴/۹۱ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۸	$۶/۸۶ \times ۱۰^۵$
Ti-10Mo	۳/۸۴	$۶/۳۸ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۷۳	۴۸۳۰	$۴/۲۲ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۸۴	$۱/۰۸ \times ۱۰^۶$

<sup>13</sup> constant phase element

## نتیجه گیری

در این پژوهش آلیاژ Ti-۱۰Mo توسط مخلوط پودری Ti-۱۰Mo و نمونه Ti خالص توسط پودر Ti خالص با موفقیت به روش ذوب لیزری انتخابی چاپ شد؛ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه Ti خالص بعد از چاپ دارای فازهای  $\alpha$  و  $\alpha'$  می باشد و هیچ فاز  $\beta$  مشاهده نشد. اما آلیاژ Ti-۱۰Mo چاپ شده، علاوه بر فاز  $\alpha$ ، شامل فاز  $\beta$  نیز می باشد که بیانگر نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم است. ولی در ریزساختار Ti خالص دانه های ستونی  $\beta$  اولیه مشاهده می شود که به صورت همبافته در جهت ساخت نمونه رشد کرده و درون این دانه ها مارتزیت های  $\alpha'$  تشکیل یافته است. ریزساختار آلیاژ Ti-۱۰Mo شامل حوضچه های مذاب متشکل از رگه های غنی از مولیبدن است که از فاز  $\beta$  تشکیل یافته اند.

رفتار پلاریزاسیون نشان داد که با افزودن Mo به Ti خالص، چگالی جریان غیرفعال به میزان ۲۷۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع نسبت به Ti خالص کاهش یافته و برای آلیاژ Ti-۱۰Mo مقدار پایدارتری را نشان می دهد. در آلیاژ Ti-۱۰Mo، وقتی پتانسیل به +۷۲۲۰ میلی ولت می رسد، لایه اکسید شکسته می شود که ممکن است به رگه های غنی از مولیبدن و تشکیل زوج های گالوانیک مربوط شود. بنابراین مقاومت قابل اطمینان برای این آلیاژ را در محدوده پتانسیل +۹۰۰ تا +۵۵۰۰ میلی ولت می توان در نظر گرفت.

بعد از انجام آزمون های خوردگی نمونه Ti-۱۰Mo حفرات متعددی بر روی سطح این نمونه مشاهده شد اما مورد مشابه در Ti خالص اتفاق نیفتاده و یا حداقل قابل تشخیص نبوده است.

طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی Ti-۱۰Mo امپدانس بزرگتری نسبت به Ti خالص را نشان داد که تایید دیگری بر مقاومت در برابر خوردگی بالاتر آن است. ضمناً استنباط شده است که لایه اکسید تشکیل شده بر روی هر دو نمونه دارای ساختار دو لایه، شامل یک لایه متخلخل خارجی و یک لایه مانع داخلی است و رفتار خوردگی هر دو آلیاژ عمدتاً توسط لایه مانع داخلی کنترل می شود.

در پایان بطور کلی می توان گفت که روش ذوب لیزری انتخابی مخلوط پودری Ti-۱۰Mo روشی موثر برای ایجاد فاز  $\beta$  و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی آن بوده است.

## ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

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

## حامی مالی

این پژوهش با هزینه شخصی نویسندگان و حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند از پروژه های کارشناسی ارشد انجام شده است.

## مشارکت نویسندگان

طراحی پژوهش، انجام آزمایش ها، تحلیل داده ها، و نگارش نهایی: آرزو پورشجاع، کریم آواک، مازیار آزادبه

## تعارض منافع

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



## References

1. Duan R, Li S, Cai B, Zhu W, Ren F, Attallah MM. A high strength and low modulus metastable  $\beta$  Ti-12Mo-6Zr-2Fe alloy fabricated by laser powder bed fusion in-situ alloying. *Addit Manuf.* 2021 Jan 1;37. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101708>.
2. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. Vol. 54, *Progress in Materials Science.* 2009. p. 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
3. Mccracken M. Dental Implant Materials: Commercially Pure Titanium and Titanium Alloys. Vol. 8, *J Prosthodont.* 1999.
4. Pede D, Li M, Virovac L, Poleske T, Balle F, Müller C, et al. Microstructure and corrosion resistance of novel  $\beta$ -type titanium alloys manufactured by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology.* 2022 Jul 1;19:4598–612. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.07.021>.
5. Katarov I, Malinov S, Sha W. Finite element modeling of the morphology of  $\beta$  to  $\alpha$  phase transformation in Ti-6Al-4V alloy. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* [Internet]. 2002 [cited 2024 Apr 19];33(4):1027–40. <https://doi.org/10.1007/S11661-002-0204-4/METRICS>.
6. Commercially Pure (CP) Titanium and Alpha Alloys. *Titanium* [Internet]. 2007 Aug 16 [cited 2024 Apr 19];175–201. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1_4).
7. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* - Google Books [Internet].
8. Wysocki B, Maj P, Krawczyńska A, Roźniatowski K, Zdunek J, Kurzydłowski KJ, et al. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM). *J Mater Process Technol.* 2017 Mar 1;241:13–23. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2016.10.022>.
9. Dai N, Zhang J, Chen Y, Zhang LC. Heat Treatment Degrading the Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V Alloy. *J Electrochem Soc.* 2017;164(7):C428–34. <https://doi.org/10.1149/2.1481707JES/META>.
10. Kang N, Yuan H, Coddet P, Ren Z, Bernage C, Liao H, et al. On the texture, phase and tensile properties of commercially pure Ti produced via selective laser melting assisted by static magnetic field. *Materials Science and Engineering: C.* 2017 Jan 1;70:405–7. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.09.011>.
11. Atapour M, Pilchak AL, Frankel GS, Williams JC. Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C.* 2011 Jul 20;31(5):885–91. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2011.02.005>.
12. Pan J, Xu Z, Ma S, Li Y, Wang F. Process and Microstructure Properties of Ti-10Mo-XCu Alloys Fabricated by L-Ded. [cited 2024 Apr 19]; <https://doi.org/10.2139/SSRN.4486664>.



13. Oliveira NTC, Guastaldi AC. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2009 Jan 1;5(1):399–405. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2008.07.010>.
14. Zhao H, Xie L, Xin C, Li N, Zhao B, Communications LLMT, et al. Effect of molybdenum content on corrosion resistance and corrosion behavior of Ti–Mo titanium alloy in hydrochloric acid. Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492822018736>
15. Xu W, Chen M, Lu X, Zhang D wei, Singh H preet, Jian-shu Y, et al. Effects of Mo content on corrosion and tribocorrosion behaviours of Ti–Mo orthopaedic alloys fabricated by powder metallurgy. *Corros Sci.* 2020 May 15;168:108557. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2020.108557>
16. Alves A, Santana F, Rosa L, ... SCMS and, 2004 undefined. A study on corrosion resistance of the Ti–10Mo experimental alloy after different processing methods. Elsevier *APR* Alves, FA Santana, LAA Rosa, SA Cursino, EN Codaro *Materials Science and Engineering: C*, 2004•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493104000827>
17. Valiev RZ, Semenova IP, Latysh V V, Rack H, Lowe C, Petruzela J, et al. Nanostructured Titanium for Biomedical Applications. 2008 [cited 2024 Apr 19]; <https://doi.org/10.1002/adem.200800026>.
18. Karanjai M, Sundaresan R, ... GRMS and, 2007 undefined. Development of titanium based biocomposite by powder metallurgy processing with in situ forming of Ca–P phases. Elsevier *M Karanjai, R Sundaresan, GVN Rao, TRR Mohan, BP Kashyap Materials Science and Engineering: A*, 2007•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306024105>
19. Ehtemam-Haghighi S, Prashanth K, Design *HAM&*, 2016 undefined. Evaluation of mechanical and wear properties of Ti<sub>x</sub>Nb<sub>7</sub>Fe alloys designed for biomedical applications. Elsevier *S Ehtemam-Haghighi, KG Prashanth, H Attar, AK Chaubey, GH Cao, LC Zhang Materials & Design*, 2016•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516312011>
20. Duan R, Li S, Cai B, Tao Z, Zhu W, ... *FRCPB*, et al. In situ alloying based laser powder bed fusion processing of  $\beta$  Ti–Mo alloy to fabricate functionally graded composites. Elsevier *R Duan, S Li, B Cai, Z Tao, W Zhu, F Ren, MM Attallah Composites Part B: Engineering*, 2021•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836821004431>
21. Trevisan F, Calignano F, Aversa A, Marchese G, Lombardi M, Biamino S, et al. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. *J Appl Biomater Funct Mater.* 2018 Apr 1;16(2):57–67. <https://doi.org/10.5301/JABFM.5000371>.

22. Herzog D, Seyda V, Wycisk E, Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 2016 Sep 15;117:371–92. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.07.019>.
23. Dzogbewu TC, Du Preez WB. In situ alloying of Ti10Mo fused tracks and layers via laser powder bed fusion. *Manuf Rev (Les Ulis)* [Internet]. 2022 [cited 2024 Apr 19]; 9:23. Available <https://doi.org/10.1051/MFREVIEW/2022022>.
24. Kong D, Dong C, Ni X, Zhang L, Yao J, ... CMJ of M, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel after different heat treatment processes. ElsevierD Kong, C Dong, X Ni, L Zhang, J Yao, C Man, X Cheng, K Xiao, X Li *Journal of Materials Science & Technology*, 2019•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030219300453>
25. آواک ک، آزاده م، اسلامی س، اجاقی م. بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح و مقطع آلیاژ Mo10-Ti تولید شده به روش ذوب لیزری انتخابی. فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین [Internet]. 2023 Oct 23 [cited 2024 May 3];14(53):1–20. Available from: [https://jnm.marvdasht.iau.ir/article\\_6258.html](https://jnm.marvdasht.iau.ir/article_6258.html)
- <https://doi.org/10.30495/JNM.2024.32954.2026>.
26. Qian C, Xu H, Applications QZJ of L, 2020 undefined. The influence of process parameters on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy processed by selective laser melting. *pubs.aip.org* [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://pubs.aip.org/lia/jla/article/32/3/032010/222831>
27. John C. Lippold. Effect of Microstructure. *Welding Metallurgy and Weldability* [Internet]. 2015 [cited 2024 Apr 19];224–62. Available from: [https://books.google.com/books/about/Welding\\_Metallurgy\\_and\\_Weldability.html?id=EldwBQAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Welding_Metallurgy_and_Weldability.html?id=EldwBQAAQBAJ)
28. Kou S. Library. *MRS Bull* [Internet]. 2003 Sep 31 [cited 2024 Apr 19];28(9):674–5. <https://doi.org/10.1557/MRS2003.197>.
29. Basak A, Das S. Epitaxy and Microstructure Evolution in Metal Additive Manufacturing. *Annu Rev Mater Res* [Internet]. 2016 Jul 1 [cited 2024 Apr 19];46(Volume 46, 2016):125–49. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MATSCI-070115-031728/CITE/REFWORKS>.
30. Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T, Humbeeck J Van, Kruth JP. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. *Acta Mater.* 2010 May 1;58(9):3303–12. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2010.02.004>.
31. Gong H, Rafi K, Gu H, Starr T, Manufacturing BSA, 2014 undefined. Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes. ElsevierH Gong, K Rafi, H Gu, T Starr, B Stucker *Additive Manufacturing*, 2014•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860414000074>



32. Kang N, Li Y, Lin X, Feng E, Huang W. Microstructure and tensile properties of Ti-Mo alloys manufactured via using laser powder bed fusion. *J Alloys Compd.* 2019 Jan 15;771:877–84. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.09.008>.
33. Fornell J, Pellicer E, Van Steenberge N, González S, Gebert A, Suriñach S, et al. Improved plasticity and corrosion behavior in Ti–Zr–Cu–Pd metallic glass with minor additions of Nb: An alloy composition intended for biomedical applications. ElsevierJ Fornell, E Pellicer, N Van Steenberge, S González, A Gebert, S Suriñach, MD Baró, J SortMaterials Science and Engineering: A, 2013•Elsevier [Internet]. 2012 [cited 2024 Apr 19]; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.058>.
34. Vany P. Standard Potentials in Aqueous Solutions. *J Phys Chem Ref Data.* 1978;18:1–21.
35. Jirarungsatian C, Science APC, 2010 undefined. Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters. ElsevierC Jirarungsatian, A PrateepasenCorrosion Science, 2010•Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0900434X>
36. Dai N, Wu J, Zhang LC, Yin L, Yang Y, Jiang Y, et al. Pitting and etching behaviors occurring in duplex stainless steel 2205 in the presence of alternating voltage interference. *Constr Build Mater.* 2019 Mar 30;202:877–90. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILD.MAT.2019.01.084>.
37. Dai N, Wu J, Zhang LC, Sun Y, Liu Y, Yang Y, et al. Alternating voltage induced oscillation on electrochemical behavior and pitting corrosion in duplex stainless steel 2205. *Materials and Corrosion [Internet].* 2019 Mar 1 [cited 2024 Apr 19];70(3):419–33. <https://doi.org/10.1002/MACO.201810438>.
38. Dai N, Wan Y, Liu Y, Sun Y, Zhang LC, Jiang Y, et al. Studies on pitting corrosion in austenitic stainless steel interfered by square-wave alternating voltage with different parameters using multi-potential steps method. *Materials and Corrosion [Internet].* 2018 Dec 1 [cited 2024 Apr 19];69(12):1741–57. <https://doi.org/10.1002/MACO.201810199>.
39. Frankel GS. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. *J Electrochem Soc.* 1998 Jun 1;145(6):2186–98. <https://doi.org/10.1149/1.1838615/META>.
40. Zhang B, Wang J, Wu B, Guo X, ... YWN, 2018 undefined. Unmasking chloride attack on the passive film of metals. *nature.com*B Zhang, J Wang, B Wu, XW Guo, YJ Wang, D Chen, YC Zhang, K Du, EE Oguzie, XL MaNature communications, 2018•nature.com [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-04942-x>
41. McCafferty E. Societal Aspects of Corrosion. *Introduction to Corrosion Science.* 2010;1–11. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3_1).
42. Lu H, Zhang L, Gebert A, compounds LSJ of alloys and, 2008 undefined. Pitting corrosion of Cu–Zr metallic

- glasses in hydrochloric acid solutions. Elsevier HB Lu, LC Zhang, A Gebert, L Schultz *Journal of alloys and compounds*, 2008 • Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 22]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807016660>
43. Seo DI, Lee JB. Corrosion Characteristics of Additive-Manufactured Ti-6Al-4V Using Microdroplet Cell and Critical Pitting Temperature Techniques. *J Electrochem Soc*. 2019;166(13):C428–33. <https://doi.org/10.1149/2.0571913JES/META>.
  44. Xie F, He X, Cao S, Lu X, science XQC, 2013 undefined. Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti–10Mo alloy. Elsevier FX Xie, XB He, SL Cao, X Lu, XH Qu *Corrosion science*, 2013 • Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 19]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12005240>
  45. Xie F, He X, Cao S, Mei M, Qu X. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Electrochim Acta*. 2013 Aug 30;105:121–9. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.04.105>.
  46. Metikoš-Huković M, Kwokal A, Piljac J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials*. 2003 Sep 1;24(21):3765–75. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00252-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00252-7).
  47. Lavos-Valereto IC, Wolyneć S, Ramires I, Guastaldi AC, Costa I. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution. *J Mater Sci Mater Med* [Internet]. 2004 Jan [cited 2024 Apr 30];15(1):55–9. <https://doi.org/10.1023/B:JMSM.0000010097.86245.74/METRICS>.
  48. Tamilselvi S, Vedarajan R, Tamilselvi S, Raman V, Rajendran N. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. Elsevier S Tamilselvi, V Raman, N Rajendran *Electrochimica Acta*, 2006 • Elsevier [Internet]. 2006 [cited 2024 Apr 30]; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.018>.
  49. Shukla A, Science RBC, 2006 undefined. Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti–6Al–4V and Ti–13Nb–13Zr alloys in simulated human body fluid. Elsevier AK Shukla, R Balasubramaniam *Corrosion Science*, 2006 • Elsevier [Internet]. [cited 2024 Apr 22]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05001708>
  50. Chen J, Li C, Zhou L, Ren Y, Li C, Liao X, et al. The anisotropic of corrosion and tribocorrosion behaviors of Ti15Mo alloy fabricated by selective laser melting. *Mater Charact*. 2022 Aug 1;190:112000. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2022.112000>.
  51. Xie FX, He XB, Cao SL, Lu X, Qu XH. Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti–10Mo alloy. *Corros*

Sci. 2013 Feb 1;67:217–24.  
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2012.10.036>.

# زودآیند ویرایش نشده