

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 Pourshoja¹, Karim Avak¹, Mazyar Azadbeh^{2*}, Mohamadreza Etminanfar³, Mehdi Ojaghi³

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: 2024/06/15

Accepted: 2024/06/16

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33378.2040](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33378.2040)

Keywords:

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

Abstract

Introduction: Titanium alloys containing the β 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, α and α' phases are seen, respectively. However, Ti-10Mo powder mixture consists of α and Mo phases, the β 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 β grains with acicular α' 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, Mazyar Azadbeh, Mohamadreza Etminanfar, Mehdi Ojaghi, 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, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (55): 1-21.

*Corresponding author: Mazyar 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 β phase transforms to hexagonal (HCP) α or α' phases. In the case of slow solidification, the melt of pure titanium crystallizes in the β -phase, which transforms into the α -phase upon further cooling. If the solidification process occurs at a faster cooling rate, the phase transformation from β into martensitic α' is to be expected. Both α and martensitic α' have a hexagonal crystal structure with very similar lattice parameters (3–8). The SLM-formed microstructure mainly consists of fine acicular α' and, in some areas, lath-type α' ; in general, the existence of the acicular α' martensite weakens the corrosion resistance of SLM-produced alloys (9, 10). β -type titanium alloys have been noted for their excellent corrosion resistance. Molybdenum is one of the β -phase stabilizing elements in titanium alloys, which is a non-toxic and biocompatible element, and the minimum amount of Mo required for β -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 β 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 μm 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 α and α/α' phases. Whereas, in printed Ti-10Mo, some α peaks were removed, and the β phase appeared due to Mo penetration. Microstructural analysis revealed that, although no β phase was detected in pure Ti XRD patterns, columnar grains of the prior β phase were observed in the sample's cross-section, which grew epitaxially in the building direction with the α' 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 β 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, Mohamadreza Etminanfar, Mehdi Ojaghi.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest

مقاله پژوهشی

روش ساده و موثر ایجاد فاز بتا با فرآیند ذوب لیزری انتخابی
آلیاژ مخلوط پودری Ti-۱۰Mo؛ رویکرد خوردگی

آرزو پورشجاع^۱، کریم آواک^۱، مازیار آزادبه^۲، محمدرضا اطمینان فر^۳، مهدی اجاقی^۳

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 β به مراتب 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-۱۰Mo از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در صورتیکه بتوان با بکارگیری روش‌های نوین نظیر ساخت افزایشی و به ویژه 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-۱۰Mo و Ti 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 به ترتیب فازهای α و α/α' دیده می‌شود. ولی در مورد Ti-۱۰Mo مخلوط پودری حاوی فاز α و پیک‌های مولیبدن است که پس از چاپ، با نفوذ مولیبدن در تیتانیوم، فاز β ظاهر می‌شود. هم‌چنین در بررسی ریزساختاری آلیاژ Ti-۱۰Mo، فاز بتا به صورت رگه‌های مولیبدن داخل حوضچه‌های مذاب تیتانیوم دیده می‌شود، در حالی که در تیتانیوم خالص فاز بتا به صورت دانه‌های ستونی β در داخل آنها فاز مارتنزیت 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-۱۰Mo در پتانسیل‌های بالا دچار پارگی شده و باعث خوردگی حفره‌ای می‌شود. امپدانس Ti-۱۰Mo بیشتر از تیتانیوم خالص است و هر دو نمونه دارای لایه اکسید غیر فعال دوگانه هستند که مقاومت لایه‌های اکسید آلیاژ Ti-۱۰Mo 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-۱۰Mo در نوبه خود برای ایجاد فاز β و بهبود مقاومت به خوردگی روش موثری بوده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۳/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۷

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



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33378.2040](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33378.2040)

واژه‌های کلیدی:

Ti، Ti-10Mo، 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

مقدمه

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°C است، که تقریباً 1668°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^۳ 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 (۲۲، ۲۴).

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 (آلیاژ سازی درجا). بنابراین به منظور بررسی اثر افزوده شدن مولیبدن بر تیتانیوم، دو سری نمونه، آلیاژ Ti-10Mo با مخلوط پودر Ti-10Mo و Ti خالص توسط پودر تیتانیوم به عنوان مرجع، به روش ذوب لیزری انتخابی چاپ شد. ریزساختار Ti-10Mo و Ti خالص از نقطه نظر همگن شدن فازها و تاثیر افزودن 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

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-10Mo، 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^۱ (فاز α) و در دمای بالاتر از 882°C دارای ساختار بلوری مکعب مرکز پر^۲ (فاز β) است (۴). در حین سرد شدن از دمای بالاتر از استحاله فاز β یعنی بالاتر از دمای 882°C در تیتانیوم استحاله آلوتروپیک رخ داده و بسته به سرعت سرد شدن، فاز β موجود در ساختار تیتانیوم خالص می‌تواند به فاز α یا α' تبدیل شود. در حالت سرد شدن آهسته، فاز β موجود در تیتانیوم بیشتر به فاز تعادلی α تبدیل می‌شود اما اگر نرخ سرد شدن بالا باشد، فاز β موجود بیشتر به فاز α' که یک فاز غیرتعادلی است، تبدیل می‌شود. هر دو فاز α و α' 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 β به فاز غیرتعادلی α' می‌شود. ریزساختار تیتانیوم عمدتاً شامل مارتنزیت α' سوزنی به همراه فاز α لایه‌ای می‌باشد؛ به‌طور کلی، حضور مارتنزیت سوزنی شکل α' می‌تواند باعث کاهش مقاومت به خوردگی شود (۹، ۱۰). آلیاژهای تیتانیوم نوع β به دلیل مقاومت به خوردگی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. مولیبدن یکی از عناصر پایدار کننده فاز β در آلیاژهای تیتانیوم می‌باشد که یک عنصر غیر سمی و زیست سازگار بوده و حداقل مقدار مولیبدن مورد نیاز برای پایداری فاز β 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 β 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-(۸-۲۰)Mo تولید شده توسط متالورژی پودر مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش مقاومت به خوردگی CP-Ti، Ti-۶Al-۴V و Ti-(۸-۲۰)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-(۸-۲۰)Mo بیشتر از CP-Ti و Ti-۶Al-۴V بود (۱۵). آلوس و همکاران (۱۶)، تایید کردند رفتار خوردگی آلیاژ Ti-10Mo ریخته‌گری شده در سرم فیزیولوژیکی فلئویددار بهتر از آلیاژ Ti-۶Al-۴V ریخته‌گری در همان محیط است و آلیاژ Ti-10Mo چگالی جریانی کمتری را نشان می‌دهد.

³ -In situ alloying

¹ -HCP
² -BCC

مطالعات فازی و ریزساختار

برای مطالعه و همچنین مقایسه فازهای تشکیل دهنده آلیاژ 10Mo و Ti و Ti -خالص از دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens D5000 XRD مجهز به تابش $\text{Cu K}\alpha^1$ استفاده شد. الگوهای پراش با طول موج 1.5469 \AA درجه آنگستروم در زوایای (2θ) 20° الی 90° با گام زاویه‌ای 0.02° درجه 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 H_2O , 2.5 ml HNO_3 , 1.5 ml HF) اچ شدند. به منظور بررسی ریزساختار مقطع عرضی نمونه‌های چاپ شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی² مدل FE- SEM Tescan Mira 3 مجهز به سیستم EDS و میکروسکوپ نوری مدل Olympus BH2-UMA استفاده شد.

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 mV/Sec در محدوده پتانسیل -500 الی $+8000$ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام گرفت و پس از رسیدن به پتانسیل آندی $+8000$ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، معکوس شد.

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

نتایج

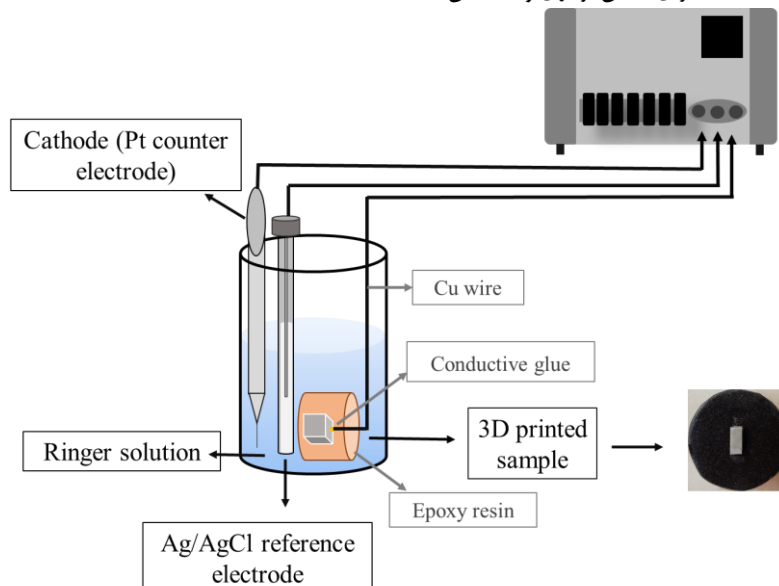
تصاویر پودری

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-10Mo ، 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.

آزمون‌های الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی نمونه Ti-10Mo و Ti خالص چاپ شده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای و طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی به وسیله پتانسیواستات IVIUM 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 (0.186 گرم سدیم کلرید، 0.03 گرم پتاسیم کلرید و 0.033 گرم کلسیم کلرید) به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد.

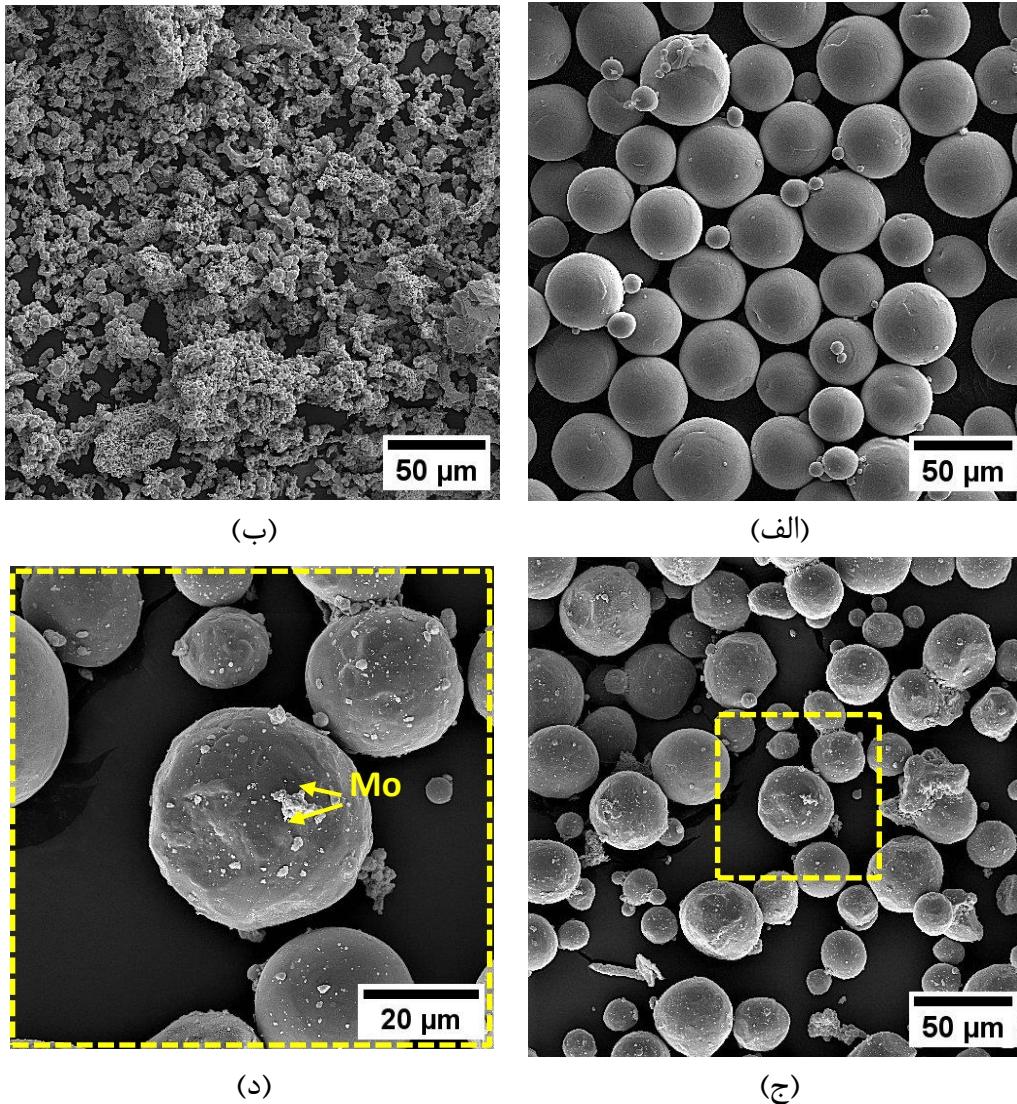
قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها سنباده زنی و سپس توسط خمیر الماسه پولیش داده شد که برای عکس برداری و تشخیص



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

¹ -Radiation

² -Fe-SEM

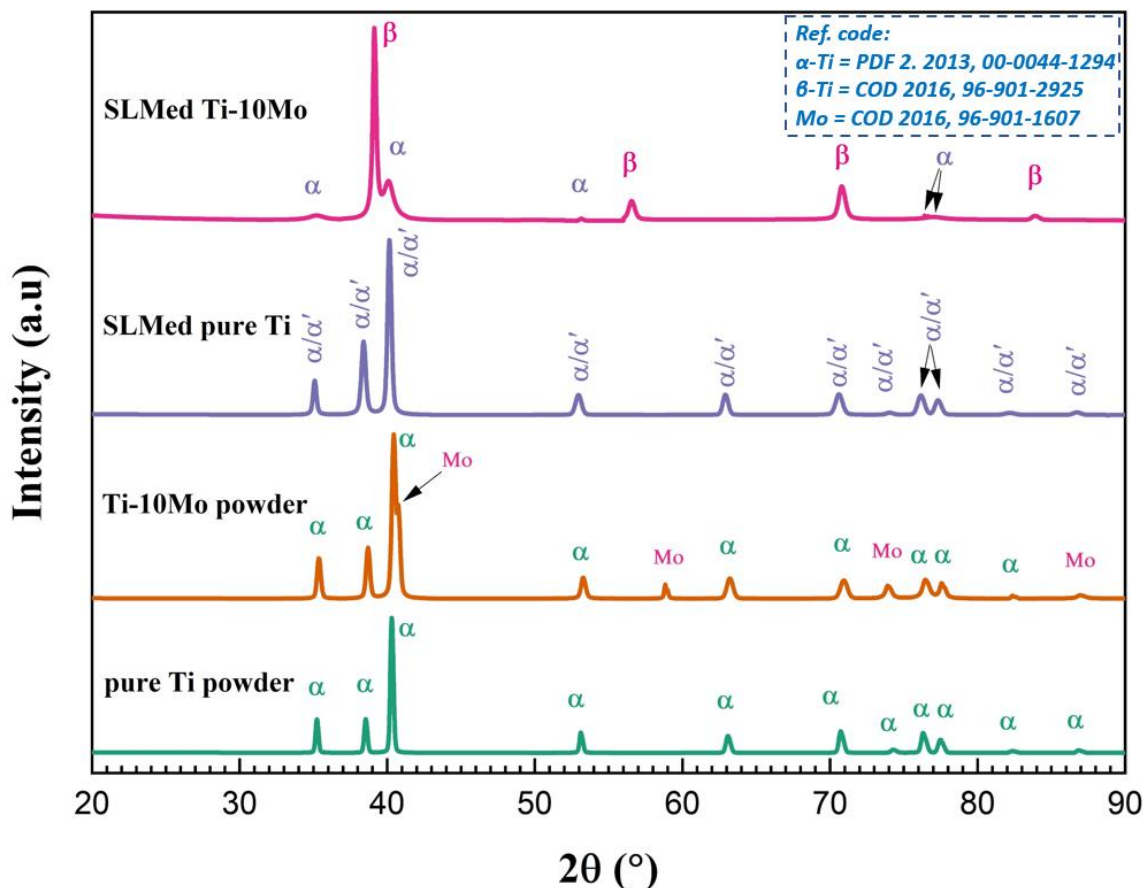


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی با آشکارساز الکترون ثانویه از پودر، (الف) پودر Ti خالص، (ب) پودر Mo خالص و (ج) مخلوط پودر Ti-10Mo و (د) تصویر ج در بزرگنمایی بالاتر

مطالعات فازی و ریزساختار

در سرمایه‌های 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 مارتنزیت (α') با فاز α امکان تفکیک پیک‌ها در آزمون XRD فراهم نمی‌باشد. بررسی پیک‌های Ti-۱۰Mo چاپ شده نشان می‌دهد برخی از پیک‌های α 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 β پدیدار گشته است.

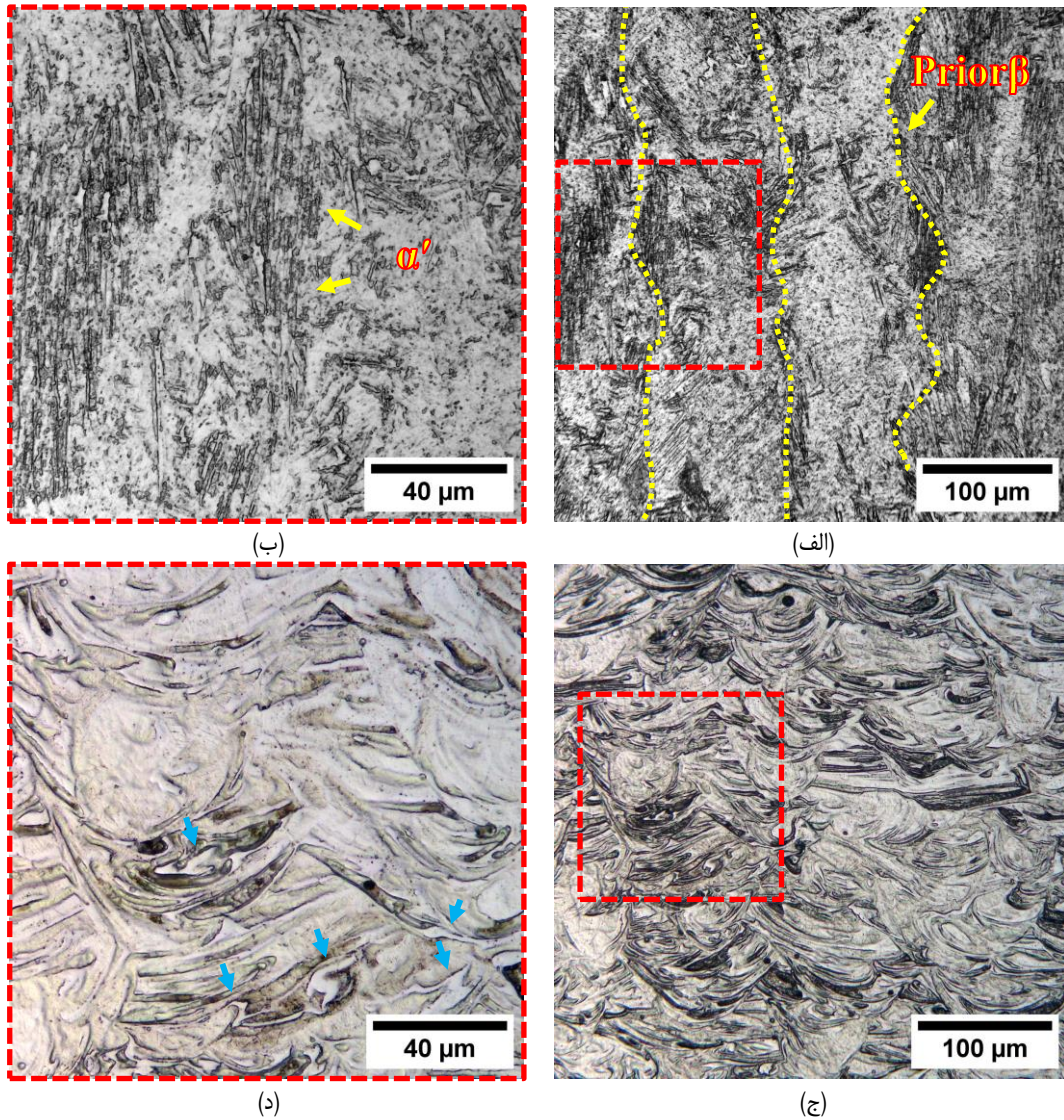
شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس پودر Ti خالص، مخلوط پودری Ti-۱۰Mo، نمونه‌های چاپ شده Ti خالص و Ti-۱۰Mo نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به پودر Ti خالص و مخلوط پودر Ti-۱۰Mo هر دو متشکل از فازهای α با ساختار بلوری هگزاگونال (HCP) می‌باشند، با این تفاوت که در مخلوط پودر Ti-۱۰Mo پیک‌های مربوط به مولیبدن نیز (در زوایای $40/75^\circ$ ، $58/85^\circ$ و $73/9^\circ$ و $86/95^\circ$) مشاهده می‌شود. بعد از چاپ نمونه‌ها، بررسی پیک‌های مربوط به Ti خالص نشان می‌دهد نمونه متشکل از فاز α می‌باشد. باتوجه به سرعت



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

سطح بالای 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 β فاز مارتنزیت (α') تشکیل شده است (فلش زرد رنگ) (۲۶). در شکل ۴ - ج و د، سطح مقطع آلیاژ 10Mo-Ti از حوضچه‌های مذابی تشکیل شده است، که به صورت نامنظم کنار هم قرار گرفته و درون آن‌ها انحلال 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 β 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.

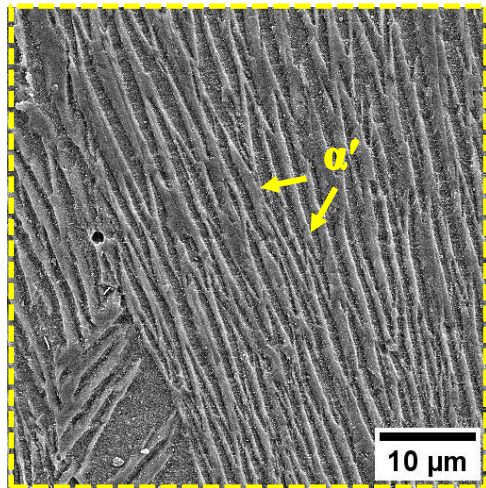
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع عرضی نمونه‌های Ti خالص و Ti-10Mo را نشان می‌دهد. در شکل ۴ - الف و ب، بر خلاف نتایج مطالعات فازی که هیچ فاز β ی (به علت درصد کم) در الگوهای پراش اشعه ایکس Ti خالص شناسایی نشد، در سطح مقطع نمونه دانه‌های ستونی β ی اولیه (نقطه چین زرد رنگ) مشاهده می‌شود که به صورت همبافته^۱ در راستای جهت چاپ نمونه رشد یافته‌اند؛ طول این دانه‌های β 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



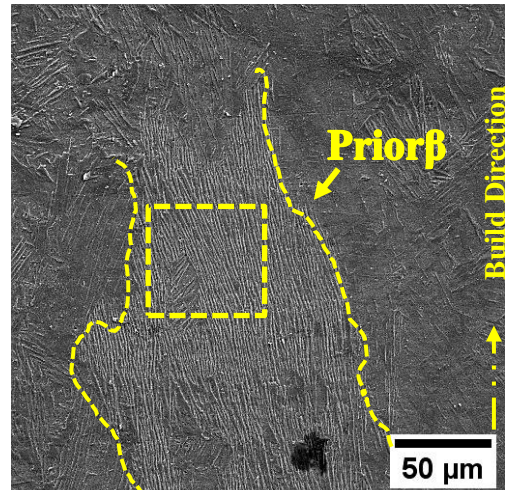
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع؛ (الف) نمونه Ti خالص، (ب) تصویر الف با بزرگنمایی بالاتر، (ج) نمونه Ti-10Mo، (د) تصویر ج با بزرگنمایی بالاتر

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.

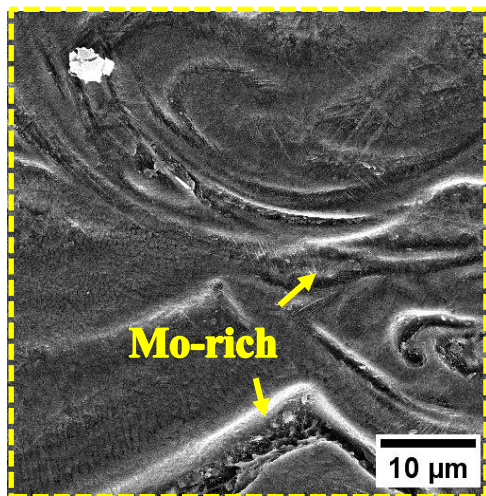
برای بررسی بیشتر و دقیق‌تر از سطح مقطع نمونه‌های Ti خالص و Ti-10Mo تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شد، که در شکل ۵ قابل مشاهده است. ریزساختار Ti خالص (شکل ۵-الف و ب) شامل دانه‌های β اولیه به شکل ستونی است که در داخل این دانه‌ها مارتنزیت‌های (α) سوزنی تشکیل شده‌اند. در تصاویر الکترون روبشی آلیاژ Ti-10Mo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



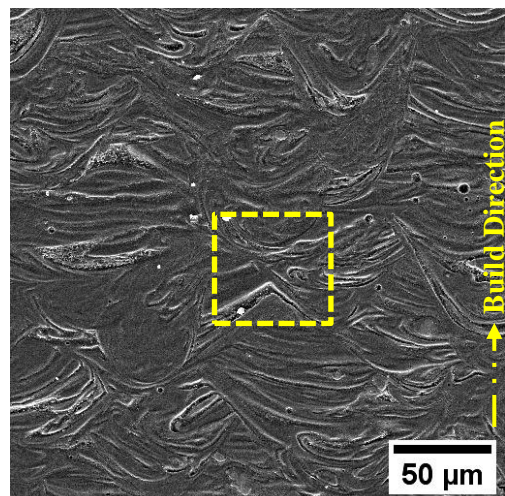
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

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

رفتار الکتروشیمیایی

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 $+810$ الی $+1080$ میلی‌ولت، نمونه یک غیر فعال شدن اولیه^۱ را تجربه می‌کند که در این ناحیه چگالی جریان، مقدار تقریباً ثابت 0.65 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. با ادامه روبش در جهت آندی، در پتانسیل‌های بالاتر از $+1080$ میلی‌ولت (شکل ۶- الف و ب) چگالی جریان به مقادیر کمتر (به طور میانگین 0.53 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) انتقال پیدا کرده و سپس وارد یک ناحیه غیر فعال ثانویه گسترده‌تر می‌شود، این انتقال چگالی جریان به مقادیر کمتر، نشان دهنده تشکیل

شکل ۶- الف منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای نمونه‌های Ti و Ti-10Mo خالص را نشان می‌دهد که در بازه -500 الی $+8000$ 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 -500 الی $+2000$ میلی‌ولت در شکل ۶- ب رسم شده است. مطابق شکل ۶- ب منحنی مربوط به آلیاژ Ti-10Mo در شاخه آندی یک ناحیه فعال واضح (قابل تفکیک از ناحیه غیر فعال) در بازه پتانسیلی -110 الی $+700$ میلی‌ولت از خود نشان می‌دهد، که در این ناحیه با روبش پتانسیل در جهت مثبت، چگالی جریان نیز به طور پیوسته افزایش یافته و

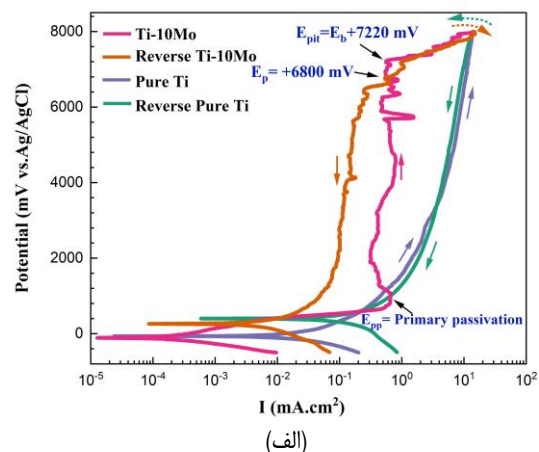
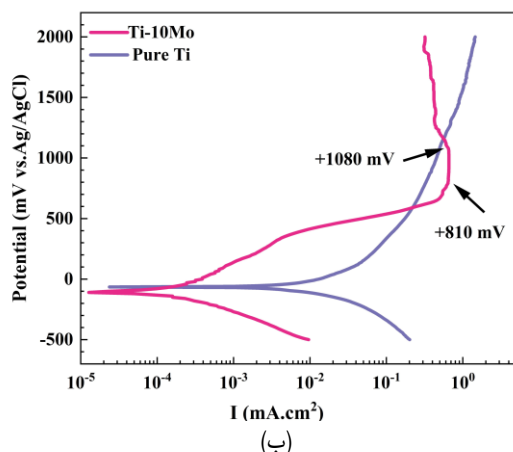
¹ -Primary passivation

و رشد یک لایه اکسید غیر فعال پایدارتر بر روی سطح فاز می‌باشد. با ادامه دادن روش پتانسیل در جهت آندی، چگالی جریان تقریباً ثابت باقی می‌ماند. لایه اکسید غیر فعال تشکیل شده بر روی نمونه 10Mo-Ti-طبق با شکل ۶-الف تا پتانسیل ۵۶۸۰ 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 ۵۶۸۰+ الی ۷۲۲۰+ 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 ۷۲۲۰+ میلی‌ولت (E_b) لایه اکسید غیر فعال شکسته شده و به عبارتی وارد منطقه‌ی فرا رویین^۱ می‌شود و با افزایش پتانسیل، چگالی جریان خوردگی به شدت افزایش یافته و در پتانسیل آندی ۸۰۰۰+ میلی‌ولت چگالی جریان به بیش از ۱۴/۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد. در بازه‌ی پتانسیلی ۵۰۰- الی ۲۰۰۰+ 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. همچنین تا پتانسیل آندی ۸۰۰۰+ میلی‌ولت هیچ نوسان مربوط به تشکیل حفرات ناپایدار و هیچ ناحیه فرا رویین حداقل تا زمان معکوس کردن جهت روش پتانسیل قابل تشخیص نیست.

با معکوس کردن پتانسیل پس از رسیدن به پتانسیل آندی ۸۰۰۰+ میلی‌ولت (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl)، در منحنی مربوط به نمونه 10Mo-Ti یک حلقه پسماند مثبت شکل می‌گیرد و با ادامه‌ی روش، منحنی معکوس، منحنی رفت را در پتانسیل آندی ۶۸۰۰+ میلی‌ولت (E_p) و چگالی جریان ۰/۵۳ 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

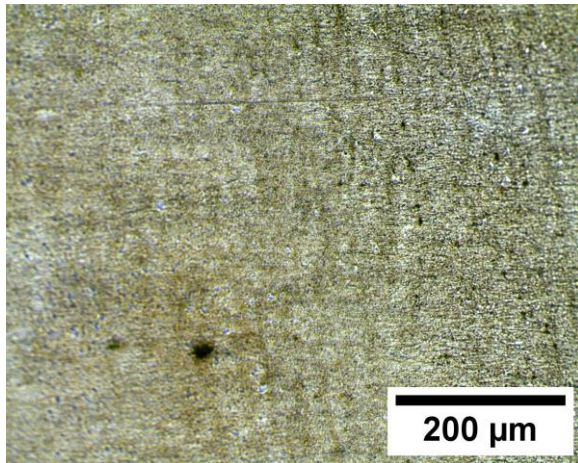
حفراتی که بر روی لایه اکسید تشکیل شده است، در حین پلاریزاسیون رشد کند، اما هیچ حفره جدیدی تشکیل نخواهد شد. اما در پتانسیل‌های مثبت‌تر از این مقدار امکان تشکیل حفرات جدید و شکستن لایه اکسید وجود دارد. در منحنی مربوط به Ti خالص مشاهده می‌شود که با معکوس کردن پتانسیل، حلقه پسماند منفی شکل می‌گیرد و دانسیته جریان روش معکوس کمتر از دانسیته جریان روش مستقیم است. با توجه به اینکه یک لایه اکسید غیر فعال این نمونه در حین روش مستقیم تا پتانسیل آندی ۸۰۰۰+ میلی‌ولت شکسته نشد، تشکیل حلقه پسماند منفی قابل پیش‌بینی بود.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژ 10Mo-Ti و Ti خالص چاپ شده بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای در محلول رینگر آورده شده است. بررسی میکروسکوپی سطح نمونه آلیاژی 10Mo-Ti 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 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. باتوجه به اینکه در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای هیچ ناحیه فرا رویینی در منحنی Ti خالص، حداقل تا پتانسیل آندی ۸۰۰۰+ میلی‌ولت دیده نشد و با معکوس کردن جهت روش پتانسیل حلقه پسماند منفی 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.

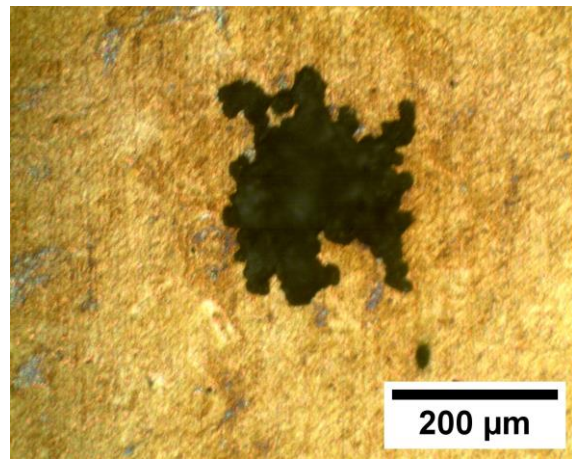


شکل ۶- الف) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای Ti-10Mo و Ti خالص چاپ شده به روش ذوب لیزری انتخابی، در محلول رینگر (ب) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای Ti-10Mo و Ti خالص، نشان داده شده در بازه‌ی ۵۰۰- میلی‌ولت الی ۲۰۰۰+ میلی‌ولت

¹ -Transpassive



(ب)

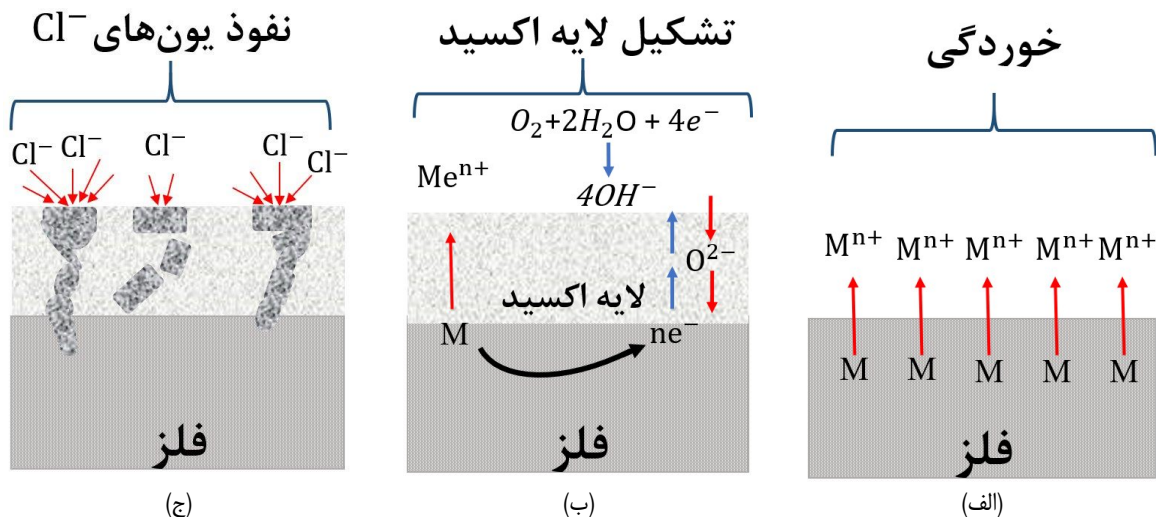


(الف)

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح بعد از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای در محلول رینگر؛ (الف) آلیاژ Ti-۱۰Mo و (ب) Ti خالص چاپ شده

از عنصر تیتانیوم می‌باشد. این رگه‌های غنی از مولیبدن، به دلیل پتانسیل نجیب‌تر خود، می‌توانند در مقایسه با نواحی اطراف، از جمله زمینه‌ی 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.

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-۱۰Mo رگه‌های غنی از مولیبدنی که در کناره‌ها و داخل حوضچه‌های مذاب وجود دارد. حال با توجه به جدول سری الکتروشیمیایی^۱ (۳۴) پتانسیل استاندارد عنصر مولیبدن نجیب‌تر



شکل ۸- طرحواره نحوه تشکیل لایه اکسید غیر فعال بر روی فلز (الف) و (ب) قرار گرفتن فلز در معرض محیط خورنده، وقوع واکنش‌های آندی، کاتدی و تشکیل لایه اکسید غیر فعال و ایجاد جاهای خالی آنیون‌ها و کاتیون‌ها، (ج) نفوذ یون‌های کلر به درون لایه غیر فعال

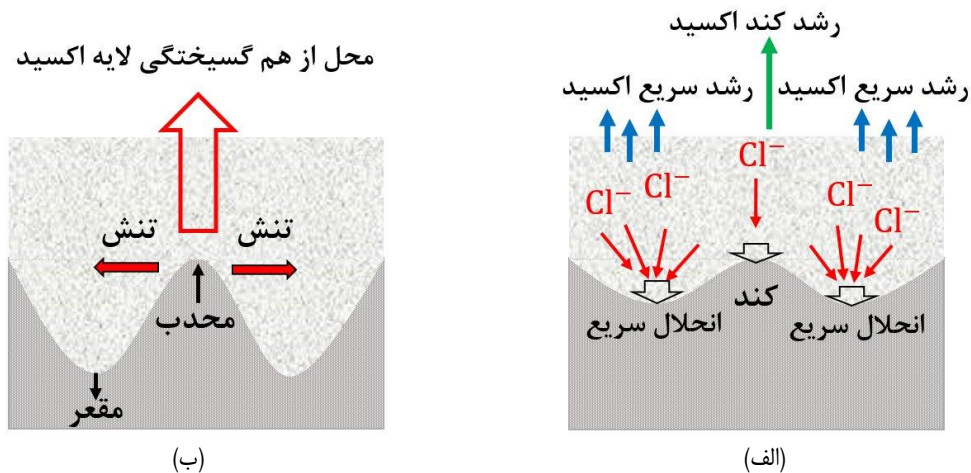
^۱ -Electromotive force

یون‌ها کمتر عبور می‌کنند، سطح به صورت محدب باقی می‌ماند (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 می‌گردد. مشابه چنین بحثی توسط ژانگ و همکاران (۴۰)، ارائه شده است.

شاید بتوان با موشکافی در منحنی رفت آلیاژ Ti-۱۰Mo (شکل ۶-الف)، به‌ویژه در بازه پتانسیل ۵۶۸۰+ تا ۷۲۲۰+ میلی‌ولت، نوسانات کوچک مشاهده شده را به تشکیل حفرات ناپایدار نسبت داد، که این خود می‌تواند دلیلی بر شکسته شدن لایه نیز باشد. هر چند که مشاهده می‌شود "شبه غیرفعال شدن‌هایی" (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 می‌تواند منجر به 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 به‌نوبه 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 به‌وجود می‌آید که به نوبه‌ی خود رشد دوباره حفرات ناپایدار را تسهیل و تشدید و می‌کند (۳۹).

فرآیند ایجاد حفره در خوردگی حفره‌ای را می‌توان سه مرحله در نظر گرفت: (۱) شکسته شدن لایه غیر فعال، (۲) تشکیل شدن حفرات 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 ۱/۸۱ آنگسترم)، در فراهم نمودن امکان نفوذ اهمیت به‌سزایی دارد.

باتوجه به موارد یاد شده، اگر تونل‌ها و جاهای خالی آنیونی و کاتیونی متصل به هم باشد، عبور یون‌های مهاجم سریعتر اتفاق می‌افتد، در غیر این صورت عبور یون‌ها احتمالاً کند و یا اصلاً امکان پذیر نخواهد بود (شکل ۸-ج). مطابق با شکل ۹-الف، عبور متفاوت یون‌های مهاجم باعث ایجاد نرخ خوردگی ناهمگن و غیر یکنواخت در نواحی مختلف فلز می‌شود. به این ترتیب، پس از نفوذ یون‌های کلر به داخل لایه اکسید غیرفعال، غلظت بالای یون کلر در یک ناحیه می‌تواند باعث انحلال سریع فلز در آن قسمت و منجر به رشد سریع لایه اکسید غیرفعال در آن ناحیه گردد. به عبارت دیگر، در ناحیه‌ای که عبور سریع یون‌های مهاجم را داریم، یک سطح مقعر ایجاد می‌شود و در نواحی که



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

شکل ۱۰ منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های Ti و $Ti-10Mo$ خالص که در محلول رینگر انجام گرفته شده است را به صورت منحنی‌های نایکوئیست^۱ و بد^۲ نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰-الف منحنی‌های نایکوئیست شبیه به نیم دایره ناقص بوده و نشان دهنده رفتار خازنی از یک لایه اکسید غیرفعال می‌باشد (۴۴). 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 $Ti-10Mo$ 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 $Ti-10Mo$ مقدار مدول امپدانس بالاتری (حدود $10^5 \Omega \text{ cm}^2 \times 2/6$) نسبت به Ti خالص (حدود $10^5 \Omega \text{ cm}^2 \times 1/5$) دارد.

در شکل ۱۱-الف نمودار زاویه فاز برای نمونه‌های Ti و $Ti-10Mo$ 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 $Ti-10Mo$ خالص در منطقه مربوط به فرکانس‌های متوسط ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ Hz}$)، بیشینه زاویه فاز به ترتیب مقدار حدودی 71° و 72° را نشان می‌دهد که بیانگر رفتار خازنی و وجود لایه اکسید غیر فعال بر روی سطح فلز است. در فرکانس‌های پایین، زاویه فاز هر دو نمونه به دلیل تأثیر 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).

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 $R_s(Q_p R_p)(Q_b R_b)$ در شکل ۱۱-ب آورده شده است. در این مدار معادل 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 (CPE) است که به جای خود خازن، برای توضیح انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل استفاده 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.

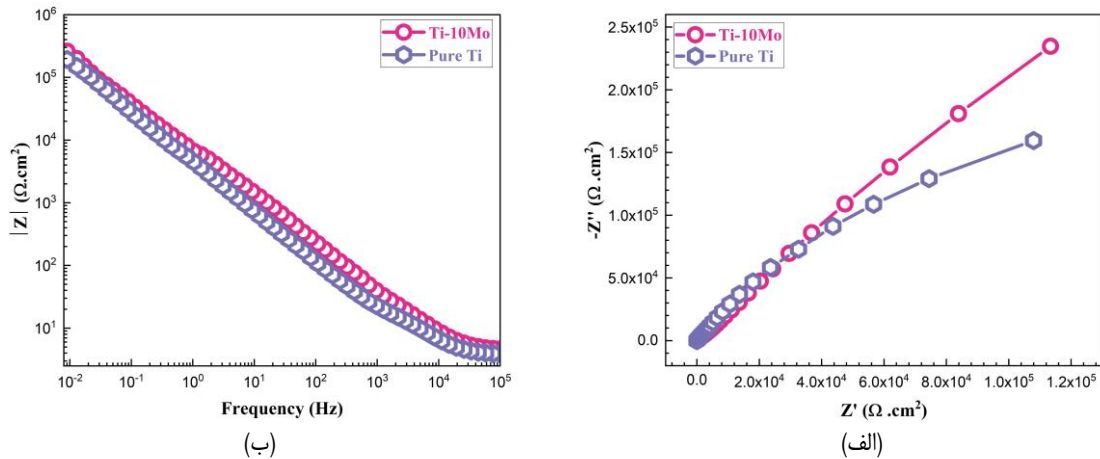
در شکل ۱۱-الف نمودار زاویه فاز برای نمونه‌های Ti و $Ti-10Mo$ خالص آورده شده است. در فرکانس‌های بالا، زاویه فاز هر دو نمونه به سمت صفر درجه افت پیدا می‌کند، که نمایانگر این موضوع است که خوردگی در این ناحیه عمدتاً تحت کنترل مقاومت الکترولیت است. برای نمونه‌های Ti و $Ti-10Mo$ خالص در منطقه مربوط به فرکانس‌های متوسط ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ Hz}$)، بیشینه زاویه فاز به ترتیب مقدار حدودی 71° و 72° را نشان می‌دهد که بیانگر رفتار خازنی و وجود لایه اکسید غیر فعال بر روی سطح فلز است. در فرکانس‌های پایین، زاویه فاز هر دو نمونه به دلیل تأثیر 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 $Ti-10Mo$ 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 $Ti-10Mo$ خالص در منطقه مربوط به فرکانس‌های متوسط ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ Hz}$)، بیشینه زاویه فاز به ترتیب مقدار حدودی 71° و 72° را نشان می‌دهد که بیانگر رفتار خازنی و وجود لایه اکسید غیر فعال بر روی سطح فلز است. در فرکانس‌های پایین، زاویه فاز هر دو نمونه به دلیل تأثیر 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).

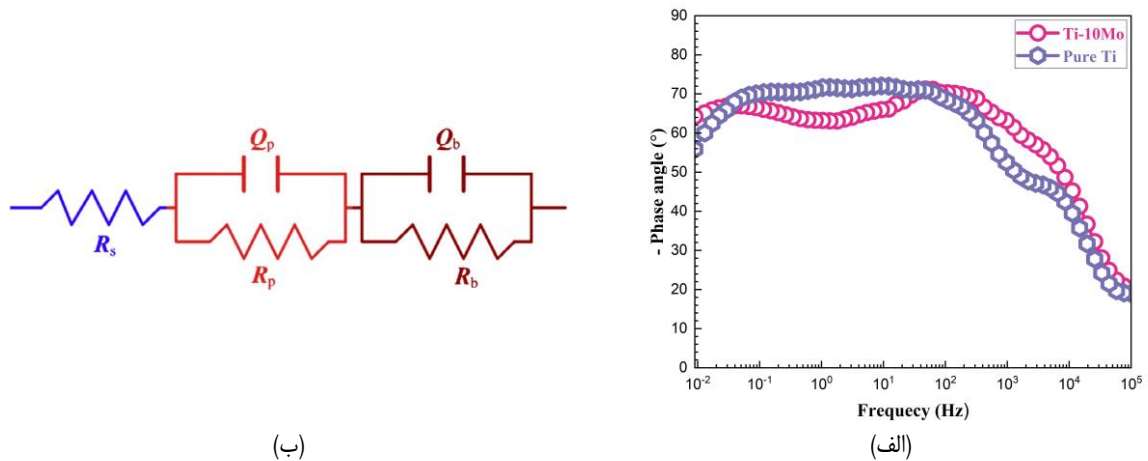
³ -constant phase element

¹ -Nyquist

² -Bode



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



شکل ۱۱- (الف) منحنی زاویه فاز نمونه‌های Ti-۱۰Mo 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

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-۱۰Mo در محلول رینگر

نمونه	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_p (F cm^{-2})	n_1	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_b (F 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	$۱/۰۸ \times ۱۰^۶$

از چاپ دارای فازهای α و یا α' می‌باشد و هیچ فاز β مشاهده نشد. اما آلیاژ Ti-۱۰Mo چاپ شده، علاوه بر فاز α ، شامل فاز β نیز می‌باشد که بیانگر نفوذ مولیبدن در زمینه تیتانیوم است. ولی در ریزساختار Ti خالص دانه‌های ستونی β اولیه مشاهده می‌شود که به صورت همبافته در جهت ساخت نمونه رشد کرده و درون این دانه‌ها مارتزیت‌های α'

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

تعارض منافع

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

تشکیل یافته است. ریزساختار آلیاژ Ti-۱۰Mo شامل حوضچه‌های مذاب متشکل از رگه‌های غنی از مولیبدن است که از فاز β تشکیل یافته‌اند.

رفتار پلاریزاسیون نشان داد که با افزودن Mo به Ti خالص، چگالی جریان غیرفعال به میزان ۲۷۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع نسبت به Ti خالص کاهش یافته و برای آلیاژ Ti-۱۰Mo مقدار پایداری را نشان می‌دهد. در آلیاژ Ti-۱۰Mo، وقتی پتانسیل به +۷۲۲۰ میلی‌ولت می‌رسد، لایه اکسید شکسته می‌شود که ممکن است به رگه‌های غنی از مولیبدن و تشکیل زوج‌های گالوانیک مربوط شود. بنابراین مقاومت قابل اطمینان برای این آلیاژ را در محدوده پتانسیل +۹۰۰ تا +۵۵۰۰ میلی‌ولت می‌توان در نظر گرفت.

بعد از انجام آزمون‌های 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 می‌شود.

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

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان 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 پروژه‌های کارشناسی ارشد انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

طراحی پژوهش، انجام آزمایش‌ها، تحلیل داده‌ها، و نگارش نهایی: آرزو پورشجاج، کریم آواک، مازیار آزادبه، محمدرضا اطمینان‌فر، مهدی اجاقی.

References

1. Duan R, Li S, Cai B, Zhu W, Ren F, Attallah MM. A high strength and low modulus metastable β 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 β -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 β to α 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.
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 β 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, Petruzelka 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_xNb₇Fe 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 β 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 LiJournal 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://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

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 StuckerAdditive 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/ME TA>.

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.

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. ElsevierHB Lu, LC Zhang, A Gebert, L SchultzJournal 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. ElsevierFX Xie, XB He, SL Cao, X Lu, XH QuCorrosion 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).

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>.

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. ElsevierS 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. ElsevierAK 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