

اثر فرآیند پرس در کانال زاویه‌دار بر خوردگی تیتانیوم خالص در محلول دهانشویه

فاطمه فاخری^۱، صادق پورعلی^{۲*}، رضا توانگر^۳، رضا ناصری^۴ و سید سینا حجازی^۵

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

۲* - استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

۵- محقق پسادکتری، دانشکده شیمی و مواد، دانشگاه زیگن، زیگن، آلمان

*پست الکترونیک نویسنده مسئول: pourali@sut.ac.ir

چکیده

در بررسی حاضر با استفاده از فرآیند پرس در کانال زاویه‌دار (ECAP) ریزساختار تیتانیوم خالص اصلاح و در ادامه رفتار خوردگی آن در محلول دهانشویه بررسی شد. آزمون‌های میکروسکوپی، سنجش میکروسختی، پراش پرتو ایکس (XRD) و ارزیابی‌های الکتروشیمیایی برای نیل به هدف این بررسی به کار گرفته شدند. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده، اگرچه با افزایش تعداد پاس ECAP با مسیر B_c و زاویه 135° ، میکروسختی افزایش می‌یابد، با این حال، پس از ۴ پاس ترک خوردگی در نمونه مشاهده شد. بررسی کیفی و کمی الگوهای XRD حاکی از آن هستند که فرآیند ECAP منجر به تولید فازهای ناشی از کرنش نمی‌شود ولی این فرآیند با افزایش تنش فشاری و کاهش اندازه دانه همراه است. افزون بر این، فرآیند ECAP اگرچه در نتیجه افزایش چگالی عیوب بلوری منجر به افزایش فعالیت الکتروشیمیایی نمونه می‌شود با این حال، این افزایش فعالیت با تشکیل فیلمی از محصولات خوردگی بر سطح آن همراه است که این موضوع سرعت خوردگی آن را می‌کاهد.

کلمات کلیدی:

تیتانیوم خالص، تغییرشکل پلاستیک شدید، پرس در کانال زاویه‌دار، خوردگی.



Effect of Equal Channel Angular Pressing (ECAP) Process on Corrosion Behavior of Pure Titanium in Mouthwash Solution

Fatemeh Fakheri¹, Sadegh Pour-Ali^{2*}, Reza Tavangar³, Reza Naseri⁴ and Seyyed Sina Hejazi⁵

1- MSc Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

*2- Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

3- Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

4- Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran

5- Postdoctoral researcher, Faculty of Chemistry and Materials, University of Siegen, Siegen, Germany

*Corresponding Author: pourali@sut.ac.ir

Abstract

In this study, the microstructure of pure titanium was modified using the angular channel pressing process (ECAP) and then its corrosion behavior in mouthwash solution was investigated. Optical microscopy examinations, microhardness measurements, X-ray diffraction (XRD) and electrochemical evaluations were used to achieve the goals of this study. Based on the findings, although the microhardness increases by increasing the number of ECAP passes with the B_C route and 135° angle; however, cracking of the treated samples was observed after 4 passes. Qualitative and quantitative examination of XRD patterns indicate that the ECAP process does not lead to the production of strain-induced phases, but this process is accompanied with an increase in the compressive stress and a decrease in grain size. Besides, as a result of the increase in the density of crystalline defects, electrochemical activity of the sample increases and its initial corrosion rate enhances. However, this increase in activity is associated with the formation of a film of corrosion products on its surface, which increases its corrosion resistance in mouthwash.

Keywords: Pure Titanium, Severe Plastic Deformation, Equal Channel Angular Pressing (ECAP), corrosion.

۱- مقدمه

امروزه تیتانیوم و آلیاژهای آن به طور گسترده در کاربردهای مختلف مانند هوافضا، خودروسازی و زیست پزشکی، به ویژه به عنوان ایمپلنت‌های دندان و ارتوپدی استفاده می‌شود. این فلز اخیراً به دلیل استحکام ویژه بالا، پایداری در دمای بالا، جوش‌پذیری و قابلیت ریخته‌گری مناسب، زیست‌سازگاری عالی و مقاومت بالا در برابر خوردگی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هم‌چنین جایگزین خوبی برای سایر بیومواد فلزی است، زیرا مدول یانگ آن به استخوان نزدیک‌تر است [۱-۳]. مقاومت به خوردگی بالای تیتانیوم و آلیاژهای آن در محیط‌های آزمایشگاهی مختلف از قبیل بزاق مصنوعی دهان و سایر محیط‌های فیزیولوژیکی به دلیل تشکیل یک لایه اکسید بسیار محافظ بر روی سطح آن و به خصوص در ایمپلنت‌های دندان و براکت‌های ارتودنسی است. امروزه استفاده از ژل‌ها و محلول‌های شستشوی دندان حاوی فلوراید به دلیل خواص ضد میکروبی و پیشگیری از پوسیدگی دندان و ایمپلنت‌های دندان افزایش یافته است. فلوراید‌ها برای تمام



اولین همایش ملی

مهندسی مواد و علوم میان رشته‌ای

دانشکده مهندسی مواد و علوم میان رشته‌ای

دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی

تهران، آذر ماه ۱۴۰۱



دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی



پایگاه استادی علوم جهان اسلام
۰۱۲۲۰-۷۰۳۹۵

فلزات واکنش‌پذیر مانند تیتانیوم و آلیاژهای آن به ویژه در محیط‌های اسیدی آسیب‌زا هستند و به دلیل از بین بردن لایه رویین و خواص مکانیکی آن‌ها باعث خوردگی می‌شوند [۴،۵]. نتایج مطالعات هابداین و همکاران [۶] بر روی خوردگی فلورایدی براکت‌های تیتانیوم نشان داد که مقاومت در برابر خوردگی اتصالات Ti در حضور غلظت‌های بالای فلوراید و قرارگرفتن طولانی مدت در معرض یون‌های فلورایدی و pH اسیدی کاهش می‌یابد. هم چنین مطالعات ناکاجا و همکاران [۷] بر روی غلظت فلوراید برای کاربرد به عنوان ایمپلنت‌های دندان‌دانی نشان داد که هنگامی که غلظت HF در محلول بالاتر از ۳۰ ppm باشد، فیلم رویین Ti از بین می‌رود.

از آن جایی که استحکام مکانیکی پایین CP-Ti در مقایسه با بسیاری از بیومواد فلزی یکی از نقاط ضعف این ماده است [۳]، این نقص را می‌توان با افزودن عناصر آلیاژی یا اعمال فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید^۱ (SPD) برطرف کرد. با استحکام بخشی از طریق فاز دوم و یا محلول جامد که با افزودن عناصر آلیاژی معمولاً سمی مانند Al و V انجام می‌شود، آزادسازی یون در بدن انسان اتفاق می‌افتد و باعث بیماری‌های مختلفی می‌شود [۲،۳]. استحکام مکانیکی و استحکام دینامیکی را می‌توان با استفاده از فرآیندهای SPD بدون تغییر در ترکیب شیمیایی و فقط با ریزدانه‌کردن تا محدوده زیر میکرون و نانومتري به طور چشمگیری افزایش داد که این مهم باعث ایجاد تراکم بالای نابجایی و تشکیل مرزدانه‌های با زاویه بالا^۲ (HAGBs) می‌شود. افزایش مقاومت در برابر زیست‌سازگاری و خوردگی، مقاومت در برابر سایش، قابلیت چسبندگی مواد به سلول‌های زنده و تکثیر آن‌ها برخی از مزایای استفاده از مواد^۳ UFG/NC در علوم زیست‌پزشکی می‌باشد [۸]. در بین روش‌های SPD، روش پرس در کانال زاویه‌دار^۴ (ECAP) یکی از موثرترین و کاربردی‌ترین روش‌ها است. در این روش، یک نمونه فلزی با سطح مقطعی مشابه کانال‌ها، از طریق قالبی با دو کانال با سطح مقطع یکسان که با زاویه کانال φ و زاویه گوشه بیرونی ψ تقاطع می‌کنند، فشار داده می‌شود و ماده تحت یک تنش برشی ساده قرار می‌گیرد و در نتیجه یک کرنش پلاستیکی شدید به ماده اعمال می‌شود. به دلیل اینکه سطح مقطع قطعه کار پس از اعمال فرآیند تغییر نمی‌کند، ممکن است نمونه تحت فرآیند تکراری ECAP در مسیرهای A، B_A، B_C و C قرار گیرد تا کرنش‌های بسیار بزرگی را اعمال کند که هر کرنش اعمال شده در این فرآیند، پاس نامیده می‌شود [۲]. نتایج مطالعات هاشمی و همکاران [۹] بر روی رفتار خوردگی تیتانیوم خالص ECAP شده برای کاربردهای زیست پزشکی در مایع بیولوژیکی شبیه سازی شده (SBF) مقاومت به خوردگی بالا برای نمونه‌های ECAP شده به دلیل تشکیل

1. Severe Plastic Deformation (SPD)
2. High Angle Grain Boundaries (HAGBs)
3. Ultrafine Grain/Nanocrystalline (UFG/NG)
4. Equal Channel Angular Pressing (ECAP)



اولین همایش ملی

مهندسی مواد و علوم میان رشته‌ای

دانشکده مهندسی مواد و علوم میان رشته‌ای

دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی

تهران، آذر ماه ۱۴۰۱



دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی



پایگاه استادی علوم جهان اسلام
۰۱۲۲۰-۷۰۳۹۵

سریعتر لایه رویین روی سطح را نشان داد. افزون بر این، آبدوستی و ترشوندگی بهتر، همراه با زاویه تماس کمتر پس از اعمال فرآیند ECAP به دلیل ریزدانه شدن مشاهده شد. گو و همکاران [۱۰] در بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی تیتانیوم خالص ECAP شده به این نتیجه رسیدند که استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی بعد از فرآیند ECAP به دلیل استحکام بخشی از طریق ریزدانه کردن افزایش می‌یابد. همچنین تیتانیوم ریزدانه نسبت به تیتانیوم درشت دانه مقاومت به خوردگی بهتری در آب دریا نشان داد و چگالی جریان خوردگی بعد از ECAP کاهش یافت. در مطالعه دیگر توسط گو و همکاران [۱۱] برای بررسی مقاومت به خوردگی تیتانیوم ECAP شده در ۳/۵ wt.% NaCl در دمای ۸۰°C مشاهده شد که تیتانیوم UFG به دلیل ریزدانه شدن، بافت پایه قوی‌تر و کسر حجمی TiO_2 زیاد تشکیل شده در فیلم رویین نسبت به تیتانیوم CG، مقاومت به خوردگی بهتری دارد.

با توجه به مطالعات گذشته، هیچ مطالعه‌ای در مورد تاثیر ECAP بر خوردگی تیتانیوم خالص تجاری در محیط دهانشویه حاوی فلوراید وجود ندارد. از این رو، برای پر کردن شکاف دانش، هدف کار حاضر، بررسی تاثیر ECAP به عنوان یکی از روش‌های رایج ریزدانه کردن توده ماده برای ایجاد تراکم بالایی از نابجایی‌ها و تشکیل HAGBs روی سطح تیتانیوم خالص تجاری رده ۲ در محیط دهانشویه است. میکروسکوپی نوری، اندازه‌گیری‌های میکروسختی و پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) و آزمایش‌های الکتروشیمیایی برای بررسی نمونه‌های ECAP نشده (تحت عنوان نمونه آنیل شده) و ۳ پاس ECAP شده (تحت عنوان نمونه کار شده) و توصیف عملکرد خوردگی نمونه‌ها استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در مطالعه حاضر تیتانیوم خالص تجاری رده ۲ (CP-Ti) و آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ (Al-7075) هستند که ترکیب شیمیایی به دست آمده از آن‌ها برحسب درصد وزنی (wt.%) با استفاده از روش طیف‌سنجی نشر اتمی به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. برای انجام فرآیند SPD یک قطعه کار دوفلزی استفاده شده است. به این صورت که میله‌های تیتانیوم رده ۲ به عنوان بیلت یا ماده هسته در داخل لوله‌های آلیاژ Al-7075 به عنوان یک ماده پوششی قرار داده شدند. تصویر شماتیک و ابعاد نمونه دوفلزی Al-7075 و CP-Ti در شکل ۱ نشان داده شده است. مطالعات قبلی نشان داده است که استفاده از قطعات دوفلزی در فرآیند ECAP منجر به بهبود خواص مکانیکی، کاهش نیروی پرسکاری، افزایش یکنواختی توزیع کرنش موثر و همگنی تغییرشکل و هم چنین افزایش شکل‌پذیری در ماده هسته می‌شود [۱۲، ۱۳]. CP-Ti و Al-7075 به ترتیب در دمای ۸۰۰°C و ۴۱۵°C

2. X-ray diffraction



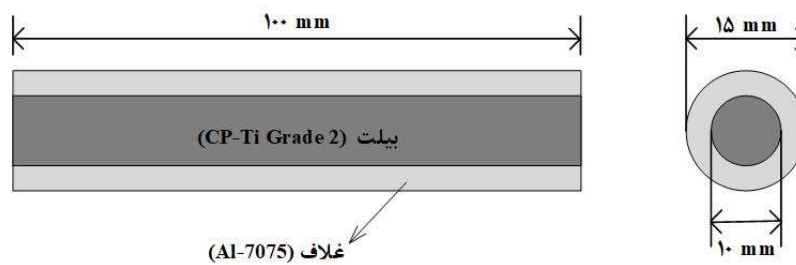
آنیل شدند و به ترتیب در اتمسفر داخل کوره خاموش و بیرون کوره سرد شدند. با این روش، یک ریزساختار همگن و با حداقل تنش‌های پسماند به دست آمد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی تیتانیوم خالص رده ۲ (درصد وزنی)

O	H	N	C	Fe	Ti
۰/۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۲	فلز پایه

جدول ۲- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینوم ۷۰۷۵ (درصد وزنی)

Mn	Cr	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Al
۰/۰۵	۰/۲۱	۰/۳۴	۰/۳۶	۱/۴۷	۲/۷۳	۵/۷۸	فلز پایه



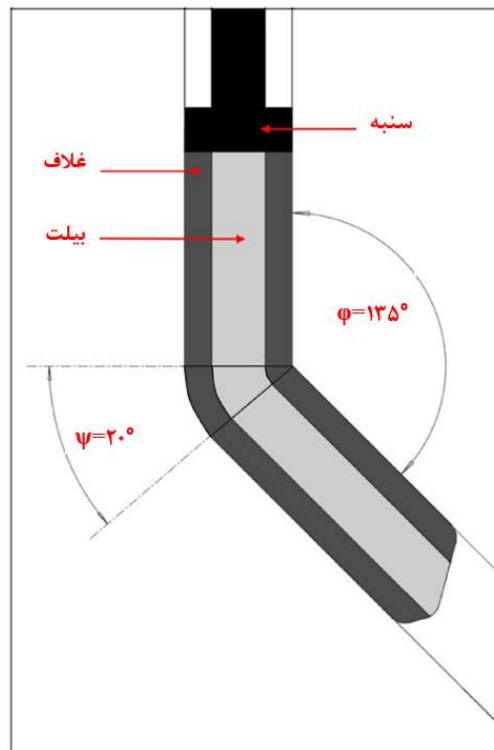
شکل ۱- شماتیک و ابعاد قطعه‌کار دوفلزی.

۲-۲- فرآیند ECAP

فرآیند ECAP در دمای اتاق با استفاده از پرس هیدرولیک با ظرفیت اسمی ۶۰ تن و با سرعت فک ۹ mm/s انجام شد. قالب ECAP با سطح مقطع کانال دایره‌ای با قطر ۱۵ mm و با زاویه کانال 135° و زاویه گوشه بیرونی 20° طراحی شده است که در شکل ۲ به صورت شماتیک نشان داده شده است. طبق رابطه ۱ با توجه به زوایای اعمالی فرآیند، کرنشی در حدود ۰/۴۶ در هر پاس جداگانه، بر نمونه دوفلزی اعمال می‌شود.

$$\varepsilon_{eq} = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\varphi + \psi}{2} \right) + \psi \csc \left(\frac{\varphi + \psi}{2} \right) \right] \quad \text{رابطه (۱):}$$

که در آن ε_{eq} کرنش معادل، N تعداد پاس، φ زاویه کانال و ψ زاویه گوشه بیرونی می‌باشد.



شکل ۲- شماتیکی از فرآیند ECAP.

شکل ۳ نمای واقعی از قالب ECAP طراحی شده را نشان می‌دهد. برای کاهش نیروی اصطکاک بین نمونه و دیواره قالب از روانکار با نام تجاری مولیکوت^۱ استفاده شده است. ابتدا نمونه‌ها تحت ۴ پاس ECAP قرار می‌گیرند که در مسیر Bc نمونه ۹۰° در یک جهت بعد از هر پاس چرخانده می‌شود. دلیل انتخاب این مسیر فرآیند برای دستیابی به ریزساختار UFG/NC همگن و هم‌محور با مرزدهانه‌هایی با زاویه بالا می‌باشد [۲]. بعد از جدا کردن غلاف‌های Al-7075 از شمش‌های تیتانیومی با ماشین‌کاری، ترک‌هایی در سطح بالایی شمش‌های تیتانیومی در پاس چهارم مشاهده شد. بنابراین، برای تولید نمونه‌های فوق ریزدانه سالم و بدون ترک‌خوردگی، نمونه‌های دوفلزی تا پاس سوم در دمای محیط با مسیر Bc پرس شدند و کلیه آزمایش‌های تجربی متعاقب بر نمونه آنیل شده (نمونه بدون عملیات ECAP) و نمونه کار شده (نمونه تحت ۳ پاس فرآیند ECAP) انجام شد.

1. MOLYCOTE ® 1000 PASTE



شکل ۳- نمایش از قالب ECAP مورد استفاده.

۳-۲- بررسی‌های ریزساختاری

۳-۲-۱- روند آزمون‌های متالوگرافی

به منظور بررسی ریزساختار اولیه، نمونه‌ها به موازات سطح مقطع بریده شدند و پس از آماده‌سازی اولیه، یعنی مانت، سنباده زنی از سنباده با مش‌بندی ۴۰۰ تا ۳۰۰۰ و پولیش با سوسپانسیون حاوی ذرات آلومینا ($0.3 \mu m$ و $0.05 \mu m$) انجام شد. در نهایت، نمونه‌ها با محلولی شامل ۵ ml آب مقطر، ۵ ml هیدروفلوریک اسید و ۵ ml اسید نیتریک به مدت ۲۵ ثانیه اچ شدند. آنالیز ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری با دستگاه Olympus PMG3 انجام شد.

۳-۲-۲- تغییرات میکروسختی

به منظور مطالعه تغییرات سختی در سطح نمونه آنیل شده و کار شده، آزمون میکروسختی سنجی ویکرز (HV) بر اساس استاندارد ISO 6507-1 توسط دستگاه ماتسوزاوا (ژاپن) با نیروی ۲۵ g انجام شد. نتایج میکروسختی سنجی به صورت میانگینی از حداقل سه بار تکرار همراه با عدم قطعیت ۹۵٪ گزارش شده است.

۳-۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس

آزمون پراش پرتو ایکس با استفاده از تابش $cu-k\alpha$ در گستره زاویه پراش ۳۰ تا ۸۰ درجه با اندازه گام $0.05^\circ/s$ در دمای اتاق انجام شد. داده‌های حاصل از آزمون XRD با برنامه XpertHighScore Plus v3.0e (3.0.5) تجزیه و تحلیل شد.

۴-۲- رفتار خوردگی

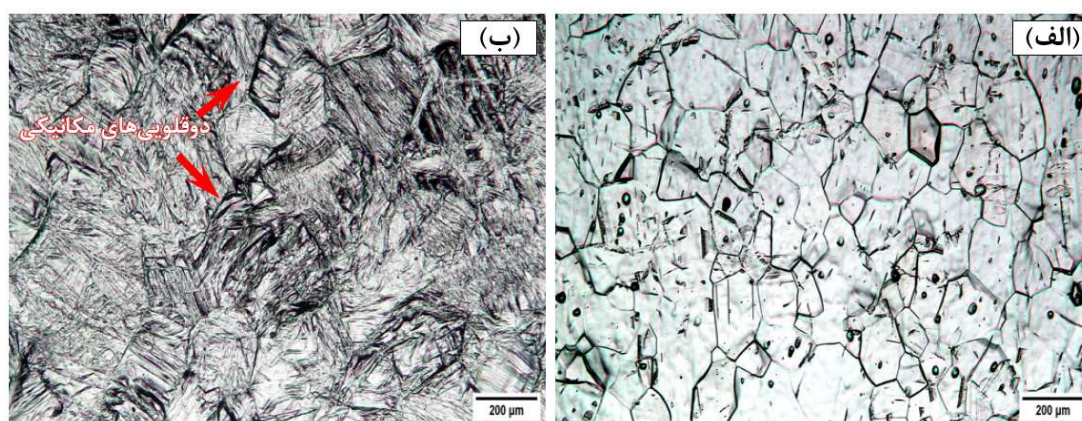
آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات PalmSens 4 و سل حاوی محلول دهانشویه انجام شده است. برای انجام این آزمون از سیستم متداول سه الکترودی شامل الکترود $Ag/AgCl$

به عنوان الکتروود مرجع، پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و از نمونه‌های آنیل شده و کار شده به عنوان الکتروود کاری استفاده شده است.

قبل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، نمونه‌های مورد آزمایش به منظور رسیدن به حالت پایدار و به دست آوردن مقدار پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) به مدت ۳۰ دقیقه در محلول مورد نظر غوطه‌ور شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی^۲ در محدوده پتانسیل ۱/۵- تا ۲/۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و با نرخ اسکن ۱ mV/s در دمای اتاق انجام شد. برای تعیین چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از روش برون‌یابی تافل استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

تصاویر ریزساختاری نمونه آنیل شده و نمونه کار شده در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر متالوگرافی نمونه‌ها، ریزدانه‌شدن و ریزساختار کشیده شده به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید را نشان می‌دهد. متوسط اندازه دانه نمونه آنیل شده (ساختار دانه درشت اولیه) در حدود $55 \mu m$ است. ریزساختار متشکل از دانه‌های هم‌محور برای نمونه آنیل شده و دانه‌های با ساختاری نامنظم برای نمونه کار شده است. در طی فرآیند، دانه‌ها در جهت خط برش ساده در تقاطع دو کانال کشیده شده‌اند که تغییر شکل برشی خالص روی دانه‌ها را نشان می‌دهد. علاوه بر این، با اعمال فرآیند ECAP چگالی بالایی از نابجایی‌ها و دوقلویی‌ها تشکیل می‌شود و این دوقلویی‌ها تقریباً موازی با جهت کشیده‌شدن ماده هستند که در نهایت تغییر قابل توجه خواص مکانیکی ماده را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۴- ریزساختار CP-Ti حاصل از میکروسکوپ نوری قبل و بعد از اعمال فرآیند ECAP: (الف) نمونه آنیل شده و (ب) نمونه کار شده.

1. Open Circuit Potential (OCP)
2. Potentiodynamic Polarization (PDP)

جدول ۳ تغییرات میکروسختی نمونه آنیل شده و نمونه کار شده را نشان می‌دهد. در این بررسی افزایشی در میکروسختی ویکرز از HV ۱۰۲ به HV ۱۳۳ به ترتیب برای نمونه آنیل شده و نمونه کار شده مشاهده شد. در حالت کلی، نتایج مطالعه حاضر در انطباق با مطالعات پیشین است [۱۴، ۱۵]. به این صورت که میکروسختی بعد از فرآیند ECAP و با افزایش تعداد پاس‌ها، افزایش می‌یابد. این خواص مکانیکی بهبود یافته به دلیل افزایش چگالی نابجایی‌ها و دوقلوبی‌هایی است که ناشی از فرآیند تغییر شکل پلاستیکی شدید و افزایش نرخ کرنش سختی می‌باشد.

این موضوع با استفاده از رابطه هال-پچ و تیلور [۱۶] قابل توجیه است:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K' d^{-1/2} + \alpha G b \rho^{1/2} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن σ_y استحکام تسلیم، σ_0 تنش اصطکاکی، K' ثابت هال-پچ، d اندازه دانه، α ثابت هندسی (۰/۲-۱)، G مدول برشی، b بردار برگرز و ρ دانسیته نابجایی‌ها است. با انجام فرآیند ECAP، کاهش اندازه دانه و افزایش چگالی مرز دانه‌ها اتفاق می‌افتد که منجر به افزایش سدهای موجود بر سر راه نابجایی‌های فعال شده و لغزش آن‌ها با مانع مواجه می‌شود که عامل افزایش سختی و استحکام است.

جدول ۳- میانگین میکروسختی ویکرز برای نمونه آنیل شده و نمونه کار شده

نمونه	میکروسختی (HV)
آنیل شده	102 ± 3
کار شده	133 ± 2

شکل ۵ (الف) الگوی پراش اشعه X برای نمونه آنیل شده و کار شده را نشان می‌دهد. مقایسه کمی پیک‌ها در جدول ۴ حاکی از آن است که پیک‌های پراش در نمونه کار شده نه تنها به سمت راست جابجا شده‌اند بلکه در غالب پیک‌ها پهن شدگی در نصف ارتفاع پیک ($FWHM^1$) وجود دارد. جابجایی پیک‌ها به سمت راست را می‌توان به طور مستقیم به حضور تنش‌های فشاری باقیمانده و کاهش فاصله صفحات اتمی در آن‌ها نسبت داد. افزون بر این، در خصوص پهن شدگی پیک‌ها نیز رابطه (۳) یعنی رابطه ویلیامسون-هال را می‌توان به کار بست.

$$\beta_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \mu \sin \theta \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این رابطه، β_r پهن شدگی پیک ناشی از ECAP، k مقدار ثابت (تقریباً برابر با ۰/۹)، λ طول موج پرتو به کار رفته در آزمون پراش پرتو ایکس، D اندازه کریستالیت و μ معرف کرنش باقیمانده در نمونه کار شده

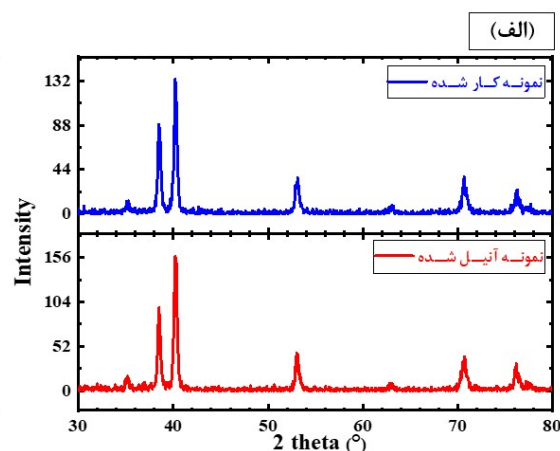
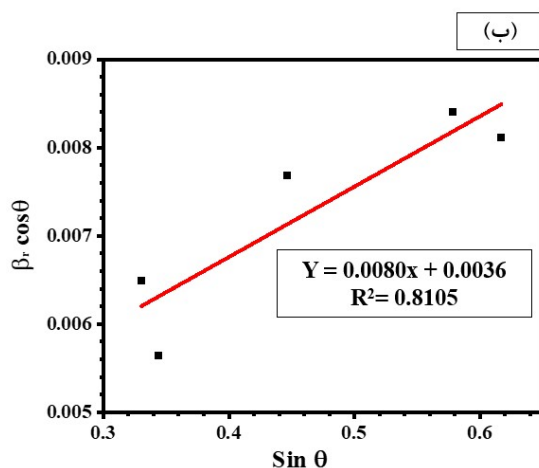
1. Full Width at Half Maximum (FWHM)



است. آن چنان که از این رابطه برمی‌آید، پهن شدگی پیک را می‌توان به افزایش عدد اندازه کریستالیت و یا حضور کرنش باقیمانده در نمونه نسبت داد. این موضوع در توافق کامل با مراجع پیشین نیز است [۱۷، ۱۰]. شکل ۵ (ب) نتیجه تحلیل ویلیامسون‌هال برای نمونه کار شده را نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت به دست آمده برای نمونه کار شده برابر ۴۰ nm است.

جدول ۴- مشخصه‌های پیک‌های حاصل از آزمون XRD برای نمونه‌های آنیل و کار شده

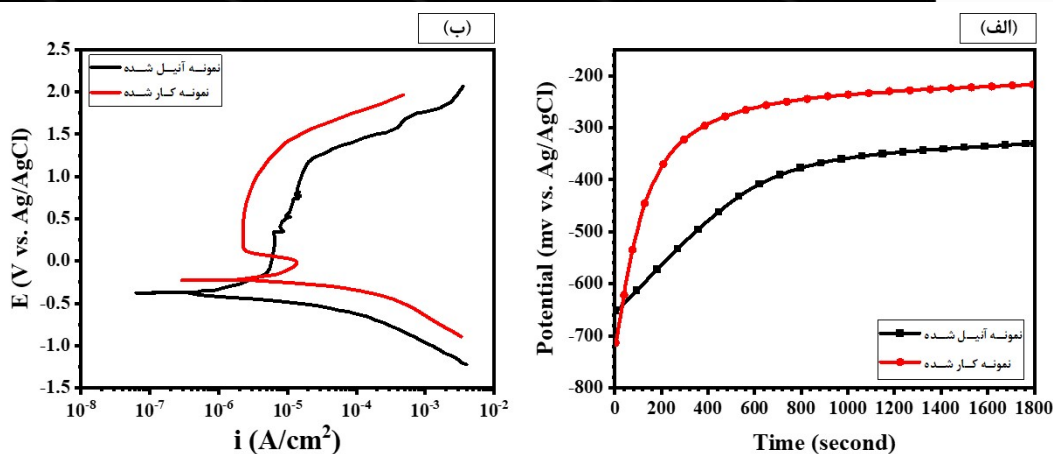
صفحه پراش	نمونه	زاویه پراش (°)	FWHM (rad)
(10 $\bar{1}$ 0)	آنیل	۳۴/۹۵	۰/۲۹۵
	کار شده	۳۵/۰۴	۰/۳۳۲
(0002)	آنیل	۳۸/۴۹	۰/۲۴۶
	کار شده	۳۸/۶۲	۰/۲۷۲
(10 $\bar{1}$ 1)	آنیل	۴۰/۲۵	۰/۳۴۴
	کار شده	۴۰/۴۲	۰/۳۵۸
(10 $\bar{1}$ 2)	آنیل	۵۳/۰۲	۰/۲۹۵
	کار شده	۵۳/۲۵	۰/۳۱۱
(10 $\bar{2}$ 0)	آنیل	۶۲/۹۴	۰/۵۹۰
	کار شده	۶۲/۹۸	۰/۶۲۳
(10 $\bar{1}$ 3)	آنیل	۷۰/۶۶	۰/۲۹۵
	کار شده	۷۰/۹۵	۰/۳۳۵
(11 $\bar{2}$ 2)	آنیل	۷۶/۱۱	۰/۳۹۳
	کار شده	۷۶/۴۳	۰/۴۱۱



شکل ۵- (الف) الگوی پراش اشعه X، (ب) نمودار ویلیامسون‌هال برای نمونه کار شده.

شکل ۶ (الف) منحنی تغییرات OCP برای نمونه‌های آنیل شده و کار شده در محلول دهانشویه را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که رفتار کلی تغییرات پتانسیل مدار باز در هر دو نمونه با حرکت پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر (آندی‌تر) است. این موضوع را می‌توان به تشکیل یک فیلم اکسیدی و یا هیدروکسیدی روی سطح نمونه‌ها نسبت داد. نکته حائز اهمیت آن است که در خصوص نمونه کار شده علی‌رغم آن که حرکت پتانسیل از مقادیر پتانسیل‌های منفی‌تر نسبت به نمونه آنیل شده است، با این حال شیب تغییرات پتانسیل در این ناحیه بسیار بالاتر است. این موضوع را می‌توان به چگالی بالای عیوب بلورین روی سطح این نمونه و تبدیل شدن این مواضع به مکان‌های مرجع برای تشکیل اکسیدها و یا هیدروکسیدها نسبت داد به طوری که می‌توان ادعا نمود روی سطح این نمونه لایه اکسیدی و یا هیدروکسیدی با سرعت بالاتری تشکیل می‌شود. حصول مقادیر OCP مثبت‌تر در این نمونه پس از ۱۸۰۰ ثانیه در مقایسه با نمونه آنیل شده گواهی بر این ادعا است.

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای نمونه‌های آنیل شده و کار شده در شکل ۶ (ب) نشان داده شده است. داده‌های حاصل از شکل در جدول ۵ آورده شده است. آن چنان که از این شکل بر می‌آید شاخه‌های کاتدی منحنی مربوط به هر دو نمونه موازی هم هستند که نشان می‌دهد فرآیند ECAP تاثیری روی شاخه کاتدی ندارد. در خصوص نمونه آنیل شده در حدود پتانسیل $0.8/-0.3$ ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl شرایطی از تشکیل حفرات نیمه پایدار وجود دارد. رفتاری که به هیچ عنوان در خصوص نمونه کار شده مشاهده نمی‌شود. در نمونه کار شده با روبش پتانسیل در جهت پتانسیل‌های آندی‌تر با رسیدن به یک چگالی جریان بحرانی، چگالی جریان کم شده و شرایط برای تشکیل فیلم پایدار مهیا می‌شود به طوری که در پتانسیل حدود 0.2 V یک فیلم محافظ از محصولات خوردگی روی سطح نمونه ایجاد می‌شود و این فیلم تا پتانسیل‌های حدود 0.5 V پایدار خواهد بود. نکته حائز اهمیت آن است که با اینکه چگالی جریان نمونه کار شده در ابتدا بیشتر است ولی در ادامه کاهش می‌یابد که این را می‌توان به تشکیل فیلمی با محافظت بیشتر نسبت داد [۱۷].



شکل ۶- منحنی‌های خوردگی نمونه‌های آنیل شده و کار شده در محلول دهانشویه: (الف) منحنی پتانسیل مدار باز و (ب) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی.

جدول ۵- داده‌های حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های آنیل شده و کار شده در محلول دهانشویه

نمونه	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
آنیل شده	-۰/۴	۰/۷
کار شده	-۰/۲	۴/۵

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

- اندازه دانه CP-Ti در حالت درشت دانه (نمونه اولیه) تقریباً ۵۵ μm است. ریزساختار نمونه‌های بررسی شده شامل دانه‌های هم‌محور برای نمونه آنیل شده و دانه‌های تغییر شکل یافته نامنظم برای نمونه کار شده است.

- بر اساس داده‌های حاصل از آزمون‌های XRD و میکروسکوپی نوری، با افزایش تعداد پاس، چگالی عیوب بلوری افزایش و اندازه کریستالیت تا ۴۰ nm کاهش می‌یابد که این موضوع افزایش میکروسختی از ۱۰۲ HV به ۱۳۳ HV را به دنبال دارد.

- نمونه کار شده سرعت خوردگی اولیه بالاتری از خود نشان می‌دهد (۰/۷ در مقابل ۴/۵ $\mu A/cm^2$) با این حال این موضوع با تشکیل فیلمی از محصولات خوردگی که دارای درجه حفاظتی بیشتر هستند همراه است که این موضوع با کاهش چگالی جریان روپینگی همراه است.



۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله کمال تشکر را از دانشگاه صنعتی سهند تبریز و دانشگاه زیگن آلمان به عمل می-آورند.

۶- مراجع

- [1] Rack, H.J., J.I. Qazi. 2006. Titanium alloys for biomedical applications, *Material Science and Engineering C*. 26:1269–1277.
- [2] Roodposhti, P.S., N. Farahbakhsh, A. Sarkar, K.L. MURTY. 2015. Microstructural approach to equal channel angular processing of commercially pure titanium—A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 25:1353–1366.
- [3] Geetha, M., A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. 2009. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in Materials Science*. 54:397–425.
- [4] Faverani, L.P., V.A.R. Barao, M.F.A. Pires, J.C.-C. Yuan, C. Sukotjo, M.T. Mathew, W.G. Assunção. 2014. Corrosion kinetics and topography analysis of Ti–6Al–4V alloy subjected to different mouthwash solutions. *Material Science and Engineering C*. 43:1–10.
- [5] Souza, J.C.M., K. Apaza-Bedoya, C.A.M. Benfatti, F.S. Silva, B. Henriques. 2020. A comprehensive review on the corrosion pathways of titanium dental implants and their biological adverse effects. *Metals (Basel)*. 10:1272.
- [6] Houb-Dine, A., L. Bahije, F. Zaoui. 2018. Fluoride induced corrosion affecting titanium brackets: a systematic review. *International Orthodontics*. 16:603–612.
- [7] Nakagawa, M., S. Matsuya, T. Shiraishi, M. Ohta. 1999. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *Journal of Dental Research*. 78:1568–1572.
- [8] Faraji, G., H.S. Kim, H.T. Kashi. 2018. *Severe plastic deformation: methods, processing and properties*, Elsevier.
- [9] Hashemi, P.M., E. Borhani, M.S. Nourbakhsh. 2022. Commercially pure titanium modification to enhance corrosion behavior and osteoblast response by ECAP for biomedical applications. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*. 20:22808000221095230.
- [10] Gu, Y., A. Ma, J. Jiang, H. Li, D. Song, H. Wu, Y. Yuan. 2018. Simultaneously improving mechanical properties and corrosion resistance of pure Ti by continuous ECAP plus short-duration annealing. *Materials Characterization*. 138:38–47.
- [11] Gu, Y., J. Jiang, A. Ma, H. Wu, L. Lu. 2022. Enhanced corrosion behavior of ultrafine-grained pure titanium in simulated high-temperature seawater. *Journal of Materials Research Technology*.
- [12] Shaeri, M.H., F. Djavanroodi, M. Sedighi, S. Ahmadi, M.T. Salehi, S.H. Seyyedein. 2013. Effect of copper tube casing on strain distribution and mechanical properties of Al-7075 alloy processed by equal channel angular pressing. *Journal of Strain Analysis Engineering Design* 48:512–521.
- [13] Djavanroodi, F., M. Daneshtalab, M. Ebrahimi. 2012. A novel technique to increase strain distribution homogeneity for ECAPed materials. *Material Science and Engineering A*. 535:115–121.
- [14] Zhao, X., X. Yang, X. Liu, X. Wang, T.G. Langdon. 2010. The processing of pure titanium through multiple passes of ECAP at room temperature. *Material Science and Engineering A*. 527:6335–6339.
- [15] Zhang, Y., R.B. Figueiredo, S.N. Alhajeri, J.T. Wang, N. Gao, T.G. Langdon. 2011. Structure and mechanical properties of commercial purity titanium processed by ECAP at room



- temperature. *Material Science and Engineering A*. 528:7708–7714.
- [16] Ye, C., A. Telang, A.S. Gill, S. Suslov, Y. Idell, K. Zwiack, J.M.K. Wiezorek, Z. Zhou, D. Qian, S.R. Mannava. 2014. Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility. *Material Science and Engineering A*. 613:274–288.
- [17] Kim, H.S., W.J. Kim. 2014. Annealing effects on the corrosion resistance of ultrafine-grained pure titanium. *Corrosion Science*. 89:331–337.