

مروری بر اثرات تغییر شکل پلاستیک شدید بر رفتار خوردگی مواد فلزی

دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
 namdarasl@gmail.com

حامد نامدار اصل

استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، pourali@sut.ac.ir

صادق پورعلی*

استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، tavangar@sut.ac.ir

رضا توانگر

چکیده

در تحقیق حاضر، ضمن مرور فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید و مکانیزم‌های اصلاح ریزساختار مواد فلزی در آن‌ها، مطالعات پیشین انجام شده در خصوص رفتار خوردگی آلیاژهای مختلف که تحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار گرفته‌اند، بررسی می‌شوند. اندازه دانه به عنوان یک پارامتر متالورژیکی مهم می‌تواند گستره‌ای از خواص مکانیکی، شیمیایی، فیزیکی و الکتروشیمیایی مواد فلزی را تحت تاثیر قرار دهد. در اغلب بررسی‌های انجام شده، کاهش اندازه دانه منجر به بهبود خواص یاد شده می‌شود. در سالیان اخیر، روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید ورود به محدوده اندازه دانه نانومتری و فوق‌ریز را برای توده مواد فلزی میسر ساخته‌اند. از میان خواص یاد شده، عملکرد خوردگی مواد فوق‌ریزدانه تولید شده به روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید کماکان محل بحث محققین این حوزه است. هدف از این تحقیق، مرور این روش‌ها، مکانیزم ریزدانه شدن طی آن‌ها و اثرات کار سرد شدید بر روی رفتار خوردگی فلزات و آلیاژهای مهندسی مختلف نظیر فولادها، آلومینیوم، تیتانیوم، مس و منیزیم است.

واژه‌های کلیدی: مواد فلزی، تغییر شکل پلاستیک شدید، اندازه دانه، رفتار خوردگی، تنش باقیمانده، بافت.

A review on the effects of severe plastic deformation on the corrosion behavior of metallic materials

H. Namdar Asl

Faculty of Materials Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

S. Pour-Ali

Faculty of Materials Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

R. Tavangar

Faculty of Materials Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract

In the present study, in addition to reviewing the severe plastic deformation (SPD) processes and their mechanisms in the microstructural evolution, previous researches on the corrosion behavior of various metallic materials that have undergone SPD are investigated. Grain size, as an important metallurgical parameter, affects a broad range of mechanical, chemical, physical and electrochemical properties of metallic materials. As mostly reported, the reduction in grain size is in line with a considerable improvement in the mentioned properties. In recent years, SPD methods have been nominated as an ideal way to reach nano- and ultrafine-grains. Among the mentioned properties, the corrosion performance of ultrafine-grained materials produced by SPD methods is still controversial for researchers. The purpose of this study is to review the SPD methods, the mechanism of grain refinement during them, and their effects on the corrosion behavior of various metals and engineering alloys such as steels, aluminum, titanium, copper, and magnesium.

Keywords: Metallic Materials, Severe Plastic Deformation, Grain Size, Corrosion Behavior, Residual Stress, Texture.

(PVD) [۸]، رسوب شیمیایی از فاز بخار^۲ (CVD) [۹]، انجماد سریع^۳

(RS) [۱۰]، رسوب الکتروشیمیایی^۴ (ED) [۱۱] و تغییر شکل

پلاستیک شدید^۵ (SPD) [۱۲] اشاره نمود. از این میان، تنها روش تغییر شکل پلاستیک شدید قابل اعمال روی توده فلزات و آلیاژها است و سایر روش‌ها صرفاً به تولید پودر یا یک فیلم نازک منجر می‌شوند. با توجه به میل تمامی ناپذیر به تولید موادی با عملکرد مطلوب‌تر، کاهش اندازه دانه در مواد پلی‌کریستالی، دریچه‌ای را برای تمرکز تحقیقات و درک مبانی حاکم در این حوزه برای محققان علم مواد گشوده است.

۱- مقدمه

اندازه دانه در مواد پلی‌کریستالی یکی از پارامترهای متالورژیکی بسیار مهم است که به جرات می‌توان ادعا نمود تمام خواص ماده از جمله خواص مکانیکی [۱،۲]، حرارتی [۳]، مغناطیسی [۴]، شیمیایی [۵] و الکتروشیمیایی [۶،۷] را تحت تاثیر قرار می‌دهد. روند تغییرات این خواص غالباً به گونه‌ای است که با کاهش اندازه دانه خواص یاد شده بهبود می‌یابند. در دهه‌های اخیر، روش‌های متعددی جهت نیل به اندازه دانه‌های فوق‌ریز ($1 \mu\text{m}$) و نانومتری ($< 100 \text{ nm}$) پیشنهاد شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به روش‌های رسوب فیزیکی بخار^۱

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

³ Rapid Solidification (RS)

⁴ Electrochemical Deposition (ED)

⁵ Severe Plastic Deformation (SPD)

¹ Physical Vapor Deposition (PVD)

در حقیقت، ظهور SPD سد حداقل اندازه دانه قابل دستیابی با فرآوری ترمومکانیکی رایج را شکست و ساخت مواد با ساختار به اصطلاح فوق-ریزانه^۱ (UFG) را به شکل توده‌ای محقق کرد. مزیت آشکار SPD این است که مواد UFG را به شکل توده‌ای در مقیاس‌های مختلف بدون نیاز خاصی به عناصر آلیاژی تولید می‌کند و برای طیف وسیعی از مواد از فلزات خالص تا مواد چند فازی به جز مواد بسیار سخت و شکننده قابل استفاده است. اگرچه غالب بررسی‌های انجام شده در خصوص SPD، روی اثرات این فرآیندها بر خواص مکانیکی مواد فلزی متمرکز شده‌اند، با این حال عملکرد خوردگی الکتروشیمیایی مواد حاصل از این فرآیندها نیز در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. واقعیت پیچیده‌ای که درک آن نه تنها در گرو توجه به تغییر قابل توجه دانسیته مرزدهانه‌ها و ناهمگایی‌ها در طول فرآیندهای SPD است بلکه گسترده‌ای از عوامل متالورژیکی دیگر نظیر بافت، ناهمگنی شیمیایی، استحاله‌های فازی ناشی از کرنش و تنش پسماند نیز در آن موثر هستند.

خوردگی یک واکنش طبیعی است که در آن فلزات خالص و آلیاژها به اشکال پایدارتر شیمیایی خود مانند اکسید، هیدروکسید و یا سولفید تبدیل می‌شوند و متعاقباً خواص و عملکرد آن‌ها نیز تغییر می‌کند. پدیده خوردگی به نوعی در تمامی دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد. با این حال، وقوع آن در فلزات شایع و فراگیر بوده و اثرات مخربی بر جای می‌گذارد. افزون بر این، ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که این پدیده هزینه‌های مستقیم و غیرمستقیم سنگینی به همراه دارد به گونه‌ای که مهار و جلوگیری از آن، خود یک صنعت چند میلیارد دلاری است. در طول زمان، بررسی‌های متعددی پیرامون هزینه‌های خوردگی فلزی در کشورهای صنعتی انجام شده است. به عنوان مثال، براساس نتایج یک بررسی در کشور آمریکا، خوردگی هزینه‌ای در حدود ۵-۳٪ سود ناخالص ملی از هزینه‌های جاری این کشور را به خود اختصاص داده است [۱۳].

با توجه به ابعاد اهمیت این پدیده، حصول درک صحیح از رفتار خوردگی مواد فلزی پس از فرآیندهای SPD نیز از اهمیت فراوانی برخوردار است. از این رو، هدف بررسی حاضر، مطالعه رفتار خوردگی فلزات و آلیاژهایی است که تحت تاثیر تغییر شکل پلاستیک شدید قرار گرفته‌اند. این مهم، در سایه مرور روش‌ها و مکانیزم‌های تغییر شکل پلاستیک شدید محقق می‌شود.

۲- روش‌ها و مکانیزم‌های تولید مواد فوق ریزدانه به

روش تغییر شکل پلاستیک شدید

۲-۱- مرور روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید

فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید که جهت تولید ساختارهای با اندازه دانه‌بندی نانومتری و فوق‌ریز در مواد فلزی حجیم به کار می‌روند، مشتمل بر دو گروه کلی زیر هستند:

(الف) فرآیندهایی که توده مواد را دستخوش تغییر ساختاری قرار می‌دهند: فرآیند پرس در کانال زاویه‌ای^۲ (ECAP) [۱۴]، پیچش تحت فشار بالا^۳ (HPT) [۱۵]، اتصال نورد تجمعی^۴ (ARB) [۱۶]، فورج چند جهته^۵ (MDF) [۱۷]، اکستروژن چرخه‌ای و فشارش^۶ (CEC) [۱۸] و دندانه‌کردن تناوبی- صاف کردن (RCS) [۱۶]، از جمله این فرآیندهایی هستند که موفقیت آن‌ها در تولید ساختارهای فوق‌ریزدانه ثابت شده است. آن چنان که لو و همکاران [۱۹] ادعا کرده‌اند، تمام این فرآیندها فاصله بسیار زیادی با صنعتی شدن دارند چرا که ابعاد نمونه‌ای که در آن‌ها جهت ریزدانه نمودن (در گستره نانومتری) به کار گرفته می‌شود، کمتر از 10 cm^3 بوده و افزون بر آن، اندازه دانه‌ها پس از این فرآیندها از یکنواختی ایده‌آلی برخوردار نیست.

(ب) فرآیندهایی که صرفاً سطح مواد را تحت کرنش شدید قرار می‌دهند؛ این روش‌ها که فاصله کمی با صنعتی شدن دارند [۱۹]، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. علت این موضوع آن است که بسیاری از پدیده‌های مهم در علم متالورژی و مواد، نظیر خستگی، خوردگی و سایش پدیده‌های سطحی هستند و توجه به این ناحیه برخلاف نواحی داخلی یک نمونه از درجه اهمیت بیشتری برخوردار است. از جمله روش‌های سطحی می‌توان به ساچمه‌پاشی شدید^۸ [۲۰، ۲۱]، سایش اصطکاکی^۹ [۲۲]، ساچمه‌پاشی اولتراسونیک^{۱۰} [۲۱]، سنگ‌زنی مکانیکی سطح^{۱۱} [۲۳]، لیزرکوبی^{۱۲} [۲۴] و فرآیند برس‌کاری شدید^{۱۳} [۲۵] اشاره نمود. ویژگی‌های مشترک این فرآیندها عبارتند از [۲۶-۲۹]:

- الف) قابلیت اعمال بر روی نمونه‌هایی با ابعاد نسبتاً بزرگ،
- ب) پراورزی بودن و وارد کردن مقدار قابل توجهی انرژی به سطح قطعات،
- ج) ایجاد تغییر شکل پلاستیک موضعی در سطح نمونه،
- د) ریزدانه کردن سطح نمونه‌های فلزی بدون ایجاد تغییر در ترکیب شیمیایی سطح و مغز نمونه،
- ه) ایجاد یک ساختار گرادایانی در نمونه، از دانه‌های با ابعاد نانومتری و فوق‌ریز در سطح تا دانه‌های با ابعاد چند ده میکرونی در مغز یا نواحی زیرسطحی.

۲-۲- مکانیزم ریزدانه شدن طی تغییر شکل پلاستیک

شدید

فارغ از روند حاکم بر روش‌های توده‌ای و سطحی، اعمال کرنش-های قابل توجه و نرخ کرنش‌های بسیار بالا را می‌توان ویژگی مشترک تمام روش‌های یاد شده دانست [۳۰-۳۳]. در حقیقت، از آن جا که

² Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

³ High Pressure Torsion (HPT)

⁴ Accumulative Roll-Bonding (ARB)

⁵ Multidirectional Forging (MDF)

⁶ Cyclic Extrusion-Compression (CEC)

⁷ Repetitive Corrugation and Straightening (RCS)

⁸ Severe Shot Peening (SSP)

⁹ Sliding Friction

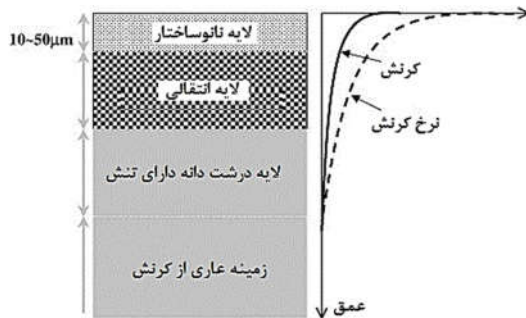
¹⁰ Ultrasonic Shot Peening (USSP)

¹¹ Surface Mechanical Grinding (SMG)

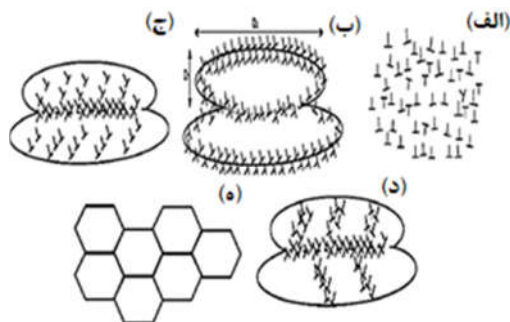
¹² Laser Peening (LP)

¹³ Severe Wire Brushing (SWB)

¹ Ultrafine Grain (UFG)



شکل ۱- طرحواره مشخصه‌های ریزساختاری و توزیع کرنش و نرخ کرنش در سطح و لایه‌های زیرسطحی پس از اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی [۴۱].



شکل ۲- (الف) تا (ه) مراحل تکامل ریزساختاری و کاهش اندازه دانه در طول فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید [۴۲].

۳- اثرات تغییر شکل پلاستیک شدید بر رفتار خوردگی مواد فلزی

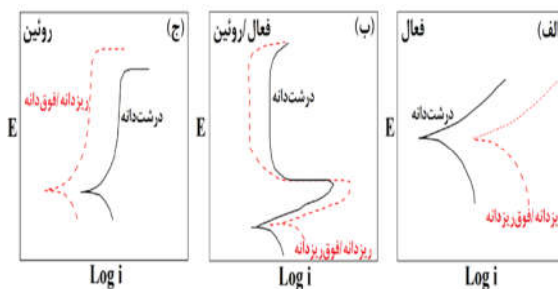
۳-۱- فولادها

بیریلیس و رالستون [۴۳] عنوان نمودند که اثرات فوق‌ریزدانگی ناشی از SPD در فولادها به شدت تابع غلظت عنصر روئین‌کننده کروم در آن‌ها است. با این بیان که اگر غلظت کروم بحرانی جهت ورود به ناحیه روئینگی برای آلیاژهای Fe-Cr، ۱۳ at.% در نظر گرفته شود [۱۳]، در غلظت‌های کمتر از این مقدار، SPD باعث کاهش مقاومت به خوردگی و در غلظت‌های کروم بالاتر، SPD سبب بهبود مقاومت در برابر خوردگی می‌شود. بدینسان، بر اساس گزارش آن‌ها، SPD در فولادهای ساده کربنی و فولادهای زنگ‌نزن به ترتیب مقاومت در برابر خوردگی را کاهش و افزایش می‌دهد. همان گونه که از شکل ۳ بر می‌آید، آن‌ها با تکیه بر فوق‌ریزدانگی در طول فرآیندهای SPD، این ادعا را در خصوص آلیاژهای دارای رفتار فعال، فعال/روئین و روئین تعمیم دادند. در عدم پذیرش این ادعای کلی، بررسی‌های زیادی منتشر شده است. ژانگ و همکاران [۴۴] رفتار خوردگی اسیدی فولاد ساده کربنی فوق‌ریزدانه تولیدشده به روش ECAP را بررسی و گزارش نمودند که با افزایش پاس‌های ECAP، ساختار ریزدانه‌تر و مقاومت به خوردگی نیز در مقایسه با هم‌تایان درشت‌دانه آن که به روش ریخته‌گری تولید شده بودند، بیشتر می‌شود. عیوب بلوری متراکم در ریزساختارهای UFG به مکان‌های جوانه‌زنی محصولات خوردگی تبدیل می‌شوند این موضوع باعث بهبود عملکرد خوردگی آن‌ها می‌شود. علاوه بر این، ریز شدن

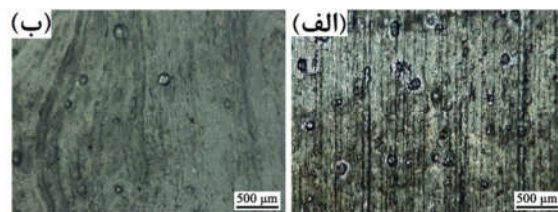
تفاوت در ناحیه اعمال کرنش و نرخ کرنش یاد شده، یکی از اصلی‌ترین وجوه تمایز میان روش‌های توده‌ای و سطحی است، می‌توان اشتراک بالایی از حیث مکانیزم میان این روش‌ها انتظار داشت. بر خلاف روش‌های توده‌ای، از آن‌جا که کرنش و نرخ کرنش یاد شده در روش‌های سطحی به صورت گرادینانی است (سطح فوقانی متحمل بیشترین مقدار کرنش و نرخ کرنش می‌شود و این مقادیر با فاصله گرفتن از سطح کاهش می‌یابد، تا جایی که در عمق معینی به صفر می‌رسد)، توزیعی از اندازه دانه‌ها در لایه سطحی تا نواحی زیرسطحی حاصل می‌شود (شکل ۱). نوع ماده، مقدار کرنش اعمالی و نرخ کرنش، پارامترهای تعیین‌کننده اندازه دانه سطحی و عمق متأثر از فرآیند تغییر شکل هستند [۳۴]. مکانیزم ریزدانه شدن در این فرآیندها به طور عمده با تکیه بر تشکیل ساختارهای مختلفی از نابجایی‌ها دنبال می‌شود به گونه‌ای که در نهایت، تکامل این ساختارها منجر به تشکیل فرآیندها مرزدانه و ریزدانه شدن می‌شود (شکل ۲). رفتار تغییر شکل سطحی و توده‌ای فلزات به ساختار شبکه‌ای و انرژی نقص چیده شدن^۱ (SFE) در آن‌ها وابستگی زیادی دارد. از این رو، مکانیزم‌های مطرح شده برای تکامل ریزساختار در طول SPD براساس پارامتر SFE هستند. اگر SFE ماده‌ای زیاد باشد (نظیر آهن با SFE تقریبی 200 mJ/m^2)، ابتدا دیواره‌ها و سلول‌های نابجایی شکل می‌گیرند و در ادامه تغییر شکل، با تشکیل مرزهای فرعی، فرآیند ریزدانه‌سازی دنبال می‌شود [۳۴]. اگر SFE ماده فلزی کم باشد (نظیر نقره با SFE تقریبی 25 mJ/m^2)، تغییر شکل پلاستیک توسط تشکیل دی‌قوی‌های مکانیکی اتفاق می‌افتد (به ویژه در شرایط اعمال نرخ کرنش‌های بالا و یا در دماهای پایین) [۳۵]. در موادی با SFE متوسط (نظیر AISI 316 با SFE تقریبی 78 mJ/m^2) نیز هر دو مکانیزم یاد شده مشاهده شده است [۳۲]. علی‌رغم آن که در غالب بررسی‌های انجام شده، روند یاد شده صادق است، با این حال مکانیزم‌های دیگری نیز برای تکامل ریزساختار در حین SPD پیشنهاد شده است. به عنوان مثال، دیرک راب [۳۶] معتقد است که براساس نتایج تجربی و شبیه‌سازی‌های اجزای محدود، به خاطر بالا بودن نرخ کرنش در فرآیندهای تغییر شکل شدید، بعضاً باندهای لغزشی مطرح نیستند و نوارهای برشی عامل ریزدانه شدن هستند. از این حیث، در پاره‌ای از موارد تشکیل دانه‌های فرعی به گونه‌ای است که ارتباطی با جهات بلوری لغزش نابجایی‌ها در دانه اصلی ندارد. در روش‌های سطحی، از آن‌جایی که روند تغییر شکل در فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک در تمام سطح نمونه یکسان است (ضربات پیاپی ساچمه‌ها در نقاط مختلف سطح در فرآیند SSP، جاروب بسیار سریع سطح توسط سنگ سنباده و برس سیمی به ترتیب در فرآیندهای SMG و SWB و روبش یکنواخت سطح توسط لیزر در فرآیند LP)، اختلاف قابل توجهی در ریزساختار نواحی مختلف سطوح وجود ندارد [۳۷-۴۰]. شایان ذکر است که از میان روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی، به دلیل سادگی، قابلیت کنترل پارامتری و فرآیندپذیری روش ساچمه‌پاشی شدید، این روش در سالیان اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است.

^۱ Stacking Fault Energy (SFE)

ذرات کاربیدی موجود در ریزساختار فولاد در طول فرآیند ECAP نیز به تشکیل فیلم مترامک پیوسته در سطح فولاد ساده کربنی فوق‌ریزدانه کمک می‌کند (شکل ۴) [۴۴].

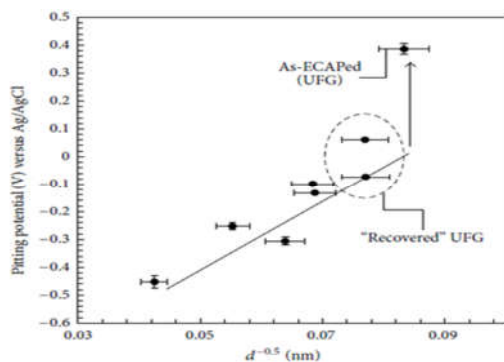


شکل ۳- طرحواره دیاگرام‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای مواد فلزی با رفتار (الف) فعال، (ب) فعال/روئین و (ج) روئین [۴۳].



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه‌های فولاد ساده کربنی پس از آزمون پلاریزاسیون در محلول ۰.۵ M H₂SO₄: (الف) فولاد ساده کربنی آنیل شده (درشت‌دانه) و (ب) فولاد ساده کربنی، فرآوری شده با ECAP (فوق‌ریزدانه) [۴۴].

مستقیماً به حضور کسر بالای مسیره‌های با نفوذپذیری بالا (به ویژه مرزخانه‌ها و نایجایی‌ها)، تمایل بالاتر کروم به واکنش‌پذیری با اکسیژن و تشکیل یکنواخت و فزاینده اکسیدهای غنی از آن نسبت داده می‌شود [۴۶]. این روند، در خصوص خوردگی‌های موضعی در فولادهای زنگ-نزن نظیر خوردگی حفره‌ای نیز بررسی و رفتار هم‌سویی گزارش شده است. ریفای و همکاران [۴۷] با تحلیل رفتار خوردگی فولادهای Fe-Cr 20% فرآوری شده توسط ECAP عنوان نمودند که پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن مواد به شدت کار شده بالاتر از هم‌تایان آنیل آن‌ها است. بر اساس گزارش آن‌ها (شکل ۵)، پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن با آنیل کردن مواد ECAP شده و کاهش عیوب بلوری در آن‌ها، رفته رفته کاهش می‌یابد. نتایج هم‌سویی در بررسی‌های کومار و همکاران [۴۸]، ران و همکاران [۴۹] و منزس و همکاران [۵۰] گزارش شده است.



شکل ۵- ارتباط بین پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن و اندازه دانه در آلیاژهای Fe-20% Cr فوق‌ریزدانه فرآوری شده با ECAP [۴۷].

۳-۲- آلومینیوم و آلیاژهای آن

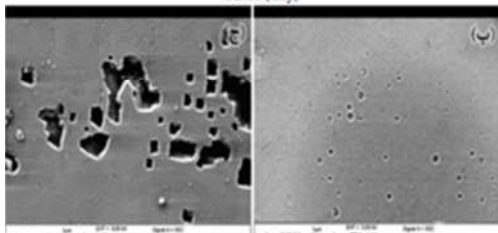
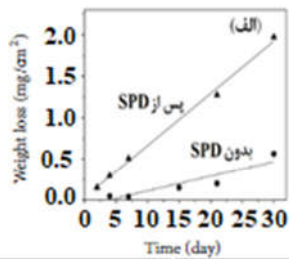
آلومینیوم و آلیاژهای آن به سرعت در محیط هوا روئین می‌شوند. این لایه روئین در محلول خنثی پایدار است ولی در محلول‌های اسیدی یا قلیایی حل می‌شود. در محلول‌های خنثی در حضور یون کلراید لایه روئین حفره‌دار می‌شود [۵۱]. آن چه که در شکل ۳ نشان داده شد، صرفاً در خصوص آلومینیوم خالص صادق است. به این معنا که اجماع نظر در خصوص بهبود مقاومت در برابر خوردگی آلومینیوم خالص در اثر SPD وجود دارد. با این حال، در مورد آلیاژهای آلومینیوم، مثال‌های نقض متعددی در منابع می‌توان برشمرد. در سری‌های آلیاژهای آلومینیوم عملیات‌حرارتی‌پذیر (۲۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۷۰۰۰) عناصر آلیاژی با هدف محوری تشکیل رسوب و بهبود خواص مکانیکی به آلیاژ اضافه می‌شوند. بر اساس گزارش ایزدجو و همکاران [۵۲]، با کنترل و بهینه‌سازی فرآوری توسط SPD و عملیات حرارتی رسوب‌سختی، می‌توان به خواص مکانیکی ایده‌آلی برای آلیاژهای آلومینیوم دست یافت. با این حال، SPD می‌تواند باعث تضعیف عملکرد خوردگی این آلیاژها شود. حضور ناخالصی‌هایی نظیر Fe در آلیاژهای آلومینیوم خطر تشکیل فازهای بین‌فلزی نظیر Al₃Fe را افزایش می‌دهد.

بر اساس ادعای میاموتو [۴۶]، SPD سبب شکسته شدن این فاز و توزیع آن در لایه‌های سطحی می‌شود. واقعیتی که به شدت تشکیل یک لایه روئین یکنواخت را تهدید می‌کند و باعث بروز لایه‌های روئین

در یک بررسی دیگر، دهقانی و همکاران [۴۵] رفتار خوردگی فولاد عاری از عناصر بین‌نشین^۱ (IFS) را در دو حالت به شدت کار شده (اندازه دانه نانومتری) و آنیل (درشت‌دانه) در محلول‌های wt.% NaCl ۳/۵ و ۰/۱ M H₂SO₄ بررسی نمودند. در هر دو محیط، فولاد IFS با اندازه دانه نانومتری مقاومت به خوردگی بالاتری را در مقایسه با ساختار درشت‌دانه نشان داد. افزون بر این، خوردگی موضعی گسترده و حفره‌های عمیق و ترک خوردگی‌های مرزخانه‌ای در نمونه‌های درشت‌دانه مشاهده شد. آن‌ها این موضوع را به ساختار آمورف حاکم بر مرزخانه‌های نمونه به شدت کار شده نسبت دادند.

فارغ از نوع روش تغییر شکل پلاستیک شدید اعمال شده روی فولادهای زنگ‌نزن، این مواد به خوبی از ادعای بیربیلیس و رالستون تبعیت می‌کنند. با توجه به ساختار آستنیتی فولادهای زنگ‌نزن سری ۳۰۰ و حاکمیت فاز شکل‌پذیر مکعبی مرکز وجوه پُر^۲ (FCC) در آن‌ها، تمرکز اثرات تغییر شکل پلاستیک شدید صرفاً روی این خانواده از فولادهای زنگ‌نزن بوده است. غالب مقالات برای این مواد مقاومت به خوردگی بالاتر را در اثر تشکیل لایه روئین مقاوم‌تر و پایدارتر برای حالت به شدت کار شده (فوق‌ریزدانه) در نظر گرفته‌اند. این پایداری بالاتر روئینی به غلظت بالاتر کروم (نسبت Cr/Fe بالاتر) در سطح ساختار فوق‌ریزدانه نسبت داده می‌شود. غنی شدن لایه روئین از کروم

^۱ Interstitial Free Steel (IFS)
^۲ Face-Centered Cubic (FCC)

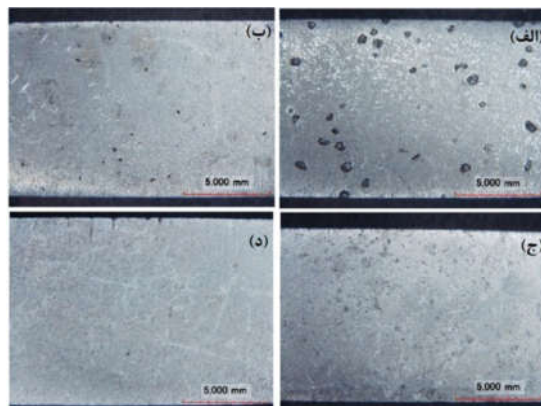


شکل ۷- (الف) تغییرات وزنی آلیاژ تجاری Al-Mg-Si پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt.% NaCl و تصاویر SEM متناظر پس از ۳۰ ساعت غوطه‌وری برای (ب) نمونه اولیه و (ج) نمونه ECAP شده برای ۴ پاس [۵۶].

۳-۳- آلیاژهای تیتانیوم

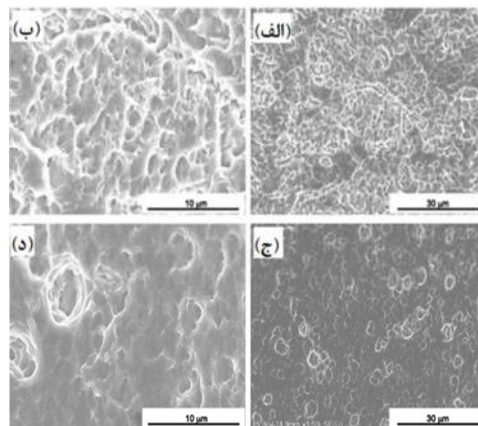
آلیاژهای تیتانیوم از جمله مقاوم‌ترین آلیاژها در برابر حمله خوردگی در طیف گسترده‌ای از شرایط محیطی هستند. در این دسته از مواد، عمدتاً تیتانیوم خالص با خلوص تجاری توسط SPD برای حصول ساختارهای UFG در کاربردهای زیست پزشکی فرآوری می‌شود. تیتانیوم خالص از زیست‌سازگاری مناسبی در محیط بدن برخوردار است و استحکام آن را نیز می‌توان با SPD بدون از بین بردن سایر ویژگی‌های مطلوب آن افزایش داد. برخلاف تیتانیوم خالص، آلیاژهای تیتانیوم عمدتاً استحکام بسیار بالایی دارند و مطالعات روی آن‌ها محدود بوده است [۵۹، ۶۰]. غالب مقالات در این حوزه حاکی از آن هستند که تیتانیوم خالص (فرآوری شده طی SPD) مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با حالت آنیل (درشت‌دانه) خود دارد. کیم و همکاران [۶۱] رفتار خوردگی تیتانیوم خالص درشت‌دانه و فوق‌ریزدانه را در محلول ۰/۵ M H₂SO₄ مقایسه کردند (شکل ۸). بر اساس مشاهدات آن‌ها، نمونه درشت‌دانه به شدت مورد خوردگی قرار گرفت به گونه‌ای که کل سطح آن را پستی‌بلندی‌های متعدد پوشاند (شکل ۸-الف). اگرچه هر دوی مرزدانه‌ها و درون دانه‌ها مورد حمله قرار گرفتند، با این حال، خوردگی بیشتر در مرزدانه‌ها رخ داد. در مقابل، مکان‌های اندکی در نمونه فوق‌ریزدانه تحت خوردگی موضعی قرار گرفتند و بخش بزرگی از دانه‌ها و مرزدانه‌ها مصون از حمله خوردگی هستند. نتایج این بررسی گواه آن است که عملیات SPD می‌تواند منجر به حضور هر چه بیشتر تیتانیوم در لایه اکسیدی و کاهش عیوب نقطه-ای در این لایه و متعاقباً بهبود رفتار خوردگی شود.

معیوب^۱ می‌شود. مهم‌تر از بحث ناخالصی‌ها، عناصر آلیاژی نیز منجر به ایجاد فازهای رسوبی می‌شوند که گزارش‌های متفاوتی در خصوص اثر SPD در حضور این فازها در منابع یافت می‌شود. بر اساس ادعای سان و همکاران [۵۳]، فرآیند ECAP می‌تواند باعث تجزیه فیزیکی فاز دوم یا رسوبات در زمینه شود و عملاً اندازه رسوبات از مقدار بحرانی برای جوانه‌زنی حفره کوچک‌تر می‌شود. در نتیجه، این عملیات ضمن بازتوزیع فازهای رسوبی، مقاومت به خوردگی حفره‌ای آلیاژهای آلومینیوم را افزایش می‌دهد. این موضوع در آلیاژهای یونکتیک Al-11wt.%Si [۵۴] و آلیاژهای هیپویونکتیک Al-26 wt.%Si [۵۵] (شکل ۶) نیز گزارش شده است که در آن‌ها فاز سخت و نجیب‌تر سیلیسیم به خوبی در طی SPD در زمینه توزیع و منجر به خوردگی یکنواخت‌تر می‌شود. خرد شدن فاز سخت یاد شده، همگن شدن ریزساختار از عناصر حل‌شونده را به دنبال دارد که این موضوع نیز سبب بهبود مقاومت در برابر خوردگی می‌شود. در سمت مقابل، برخی محققین اثرات مخرب SPD بر رفتار خوردگی آلیاژهای آلومینیوم را با تکیه بر تشکیل میکروپیل‌های گالوانیکی تشریح نمودند. کورچف و کاهول [۵۶] یک آلیاژ تجاری آلومینیوم حاوی عناصر آلیاژ Si و Mg را تحت SPD به روش ECAP قرار دادند و رفتار خوردگی آن را در محلول NaCl بررسی نمودند. یافته‌های این گروه حاکی از آن بود که مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ به طور قابل ملاحظه‌ای با افزایش تعداد پاس‌های ECAP کاهش می‌یابد. افزایش حساسیت به خوردگی به سلول‌های گالوانیکی موضعی تشکیل شده بین α-AlFeSi و زمینه آلومینیوم نسبت داده شد. در حقیقت، در این فرضیه ذرات فاز α به عنوان کاتد و زمینه اطراف آن‌ها به عنوان آند عمل می‌کنند. این ذرات با افزایش تعداد پاس‌های ECAP کوچکتر می‌شوند و در نتیجه تعداد پیل‌های گالوانیکی افزایش می‌یابد (شکل ۷). با این همه، برآیند کلی منابع در خصوص اثر SPD بر خوردگی آلیاژهای آلومینیوم هم‌سو با بهبود رفتار خوردگی پس از SPD است [۵۷، ۵۸].



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی نوری از آلیاژ Al-26wt.%Si پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt.% NaCl برای ۹۶ ساعت: (الف) نمونه ریخته‌گری‌شده و (ب) نمونه‌های ECAP با ۱ پاس، (ج) ۸ پاس، و (د) ۱۶ پاس [۵۵].

¹ Defective Passive Films



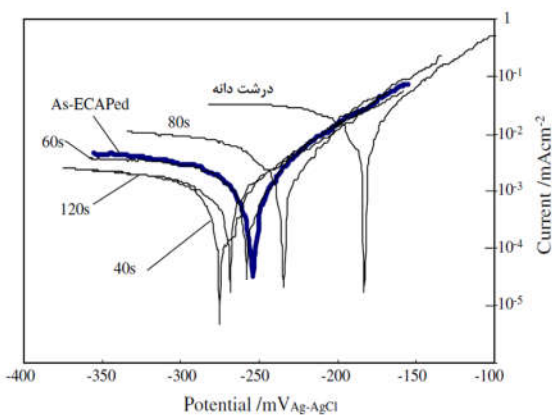
شکل ۸- تصاویر SEM سطح خورده شده از نمونه‌های تیتانیوم خالص (الف و ب) درشت‌دانه و (ج و د) فوق‌ریزدانه، پس از غوطه‌وری به مدت ۲ ساعت در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در دمای 400°C [۶۱].

بالیانو [۶۲] رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجاری با ساختار فوق‌ریزدانه را بررسی و نسبت به حالت درشت دانه مقایسه کرده است. در این تحقیق نمونه‌های فوق‌ریزدانه به روش ECAP تا رسیدن به اندازه دانه 300 nm فرآوری شدند. نتایج نشان داد که سرعت خوردگی تیتانیوم فوق‌ریزدانه به مقدار قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر از حالت درشت‌دانه است. آن‌ها عنوان نمودند که مقاومت به خوردگی بالاتر تیتانیوم فوق‌ریزدانه را می‌توان به دو عامل نسبت داد. اول این که جدایش ناخالصی‌ها در مرزدهانه‌های تیتانیوم درشت‌دانه می‌تواند منجر به خوردگی بین دانه‌ای شود. خوردگی در مرزدهانه‌ها می‌تواند به قدری شدید باشد که منجر به جدا شدن دانه‌ها از سطح شود. این موضوع در حالت فوق‌ریزدانه به دلیل ماهیت یکنواخت‌تر ریزساختاری کمتر مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، در تیتانیوم درشت‌دانه چون مرزدهانه‌ها انرژی بیشتری نسبت به داخل دانه‌ها دارند، انحلال ماده به شدت در مرزدهانه‌ها متمرکز می‌شود. با این حال، در تیتانیوم فوق‌ریزدانه، دانسیته بالای عیوب بلوری، به عنوان نواحی پرنرژی ریزساختاری، تمایل به متعادل کردن روند خوردگی را افزایش می‌دهد. دوم این که تیتانیوم فوق‌ریزدانه آسان‌تر از حالت درشت‌دانه می‌تواند یک لایه روئین تشکیل دهد. فرض کلی بر آن است که روئینگی ابتدا در عیوب بلوری سطح آغاز می‌شود. تیتانیوم فوق‌ریزدانه دانسیته بالایی از عیوب بلوری برای جوانه‌زنی فیلم روئین را دارد [۶۲]. اگرچه رفتار و مکانیزمی مشابه توسط تعداد قابل توجهی از محققین دیگر نیز ارائه شده است [۴۳،۶۳]. با این حال بررسی‌های محدودی نیز خلاف این روند را گزارش نموده‌اند. به عنوان مثال، گاربا و همکاران [۶۴] عنوان نمودند که تیتانیوم به شدت کار شده و دارای ساختار UFG مقاومت کمتری در برابر خوردگی در محلول $0.9\% \text{ NaCl}$ نسبت به همتای درشت‌دانه از خود نشان می‌دهد. یافته‌های این گروه حاکی از آن است که SPD اثری قابل توجهی بر ضخامت لایه روئین تیتانیوم ندارد به گونه‌ای که تحت شرایط یاد شده ضخامت لایه روئین در هر دو نمونه درشت‌دانه و فوق-ریزدانه حدود 6 nm برآورد شد. بر اساس ادعای آن‌ها، فرآیند SPD

باعث غیریکنواختی‌های موضعی در ضخامت و ترکیب لایه روئین نمونه فوق‌ریزدانه نسبت به درشت‌دانه می‌شود که همین موضوع دلیل مقاومت کمتر نمونه‌های فوق‌ریزدانه گزارش شد [۶۴].

۳-۳- مس و آلیاژهای آن

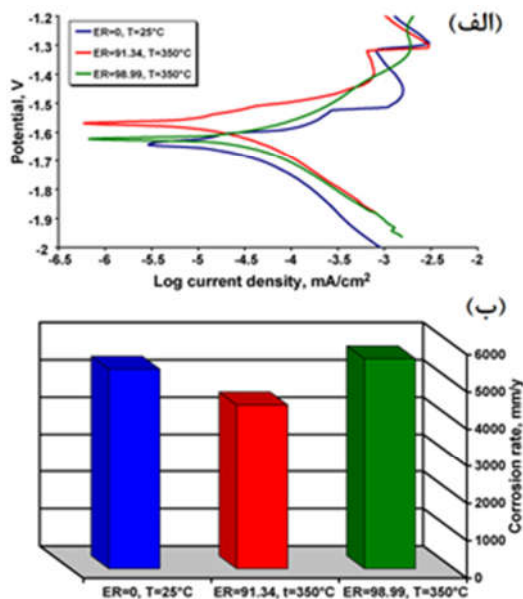
مس و آلیاژهای آن نیز از جمله مواد فلزی با شکل‌پذیری بالا محسوب می‌شوند که بر خلاف محیط‌های اسیدی و قلیایی، در محیط‌های خنثی به خوبی روئین می‌شوند. تأثیر فرآیند SPD و تشکیل ساختار فوق‌ریزدانه بر خوردگی عمدتاً روی مس با خلوص تجاری بررسی شده است. میاموتو [۴۶] بازیابی جامعی در این حوزه انجام داده است. بر اساس گزارش او، در غالب محیط‌های خورنده، SPD منجر به بهبود رفتار خوردگی مس و آلیاژهای آن می‌شود. مکانیزم پیشنهادی او، تامین بیشتر مسیرهای نفوذی در سطح نمونه‌های به شدت کار شده و افزایش دانسیته جریان اولیه خوردگی به بهای تشکیل یک لایه یکنواخت، متراکم و با تابع کاری بالاتر در سطح نمونه کار شده است. با این حال، برخی از محققین اثرات دیگری را نیز در تشریح این واقعیت در نظر گرفته‌اند. در یک بررسی دیگر توسط میاموتو و همکاران [۶۵]، مس خالص به روش ECAP تحت عملیات قرار گرفت و رفتار خوردگی آن در محلول اچانت لوینگستون^۲ بررسی شد. بر اساس داده‌های حاصل از بررسی آن‌ها، دانسیته جریان خوردگی در مس ECAP شده کمتر از حالت درشت دانه است. آن چنان که از شکل ۹ بر می‌آید، آن‌ها این واقعیت را به سرکوب جریان کاتدی در اثر SPD نسبت دادند. در حقیقت، هنگامی که اندازه دانه در مقیاس زیرمیکرونی کوچک می‌شود، دانسیته مکان‌های کاتدی (درون‌دانه‌ای) در مقایسه با آندی (مرزدهانه‌ای) کمتر است و سیستم تحت کنترل واکنش‌های کاتدی قرار می‌گیرد. با انجام عملیات آنیل حرارتی، توازن مکان‌های کاتدی و آندی افزایش و در نتیجه سرعت خوردگی نیز افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی برای رفتار خوردگی مس و آلیاژهای آن پس از فرآیندهای ARB و SSP گزارش شده است. معدود گزارشات موجود در خصوص آلیاژهای مس نیز نتایج هم‌سو با آن چه بیان شد، عنوان نموده‌اند [۴۶،۶۶].



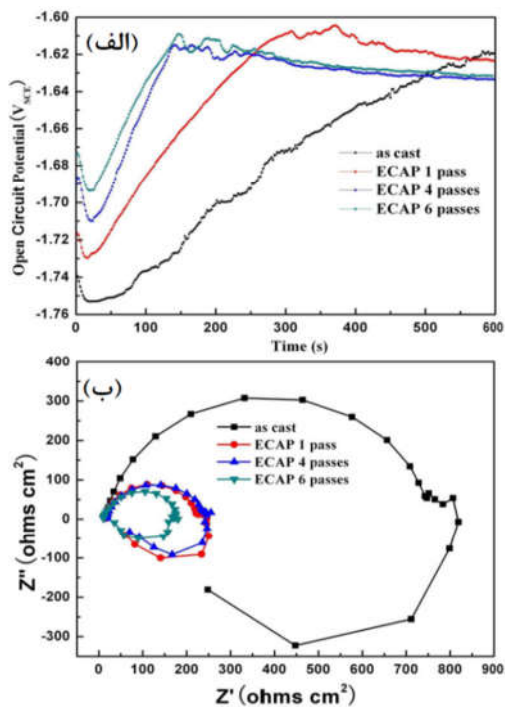
شکل ۹- نمودارهای تافل برای مس در حالت درشت‌دانه، پس از ECAP و پس از آنیل در زمان‌های مختلف [۶۵].

² Livingston etchant

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)



شکل ۱۰- (الف) منحنی پلاریزاسیون و (ب) نرخ خوردگی متناظر برای نمونه‌های منیزیم AZ31 در شرایط اکستروژن مختلف [۶۸].



شکل ۱۱- (الف) منحنی OCP و (ب) دیاگرام نایکوئیست برای نمونه‌های منیزیم خالص در شرایط ریخته‌گری (درشت‌دانه) و ECAP شده برای پاس‌های مختلف [۶۹].

۴- اثرات جانبی فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک

شدید

بررسی منابع موجود به خوبی گواه آن است که غالب بررسی‌هایی که تاکنون انجام شده است، فارغ از نوع آلیاژ، روش اعمالی و محیط

۳-۴- منیزیم و آلیاژهای آن

اثرات فرآیندهای SPD بر خوردگی برای منیزیم و آلیاژهای آن به دلایل مختلف پیچیده‌تر از آلیاژهایی است که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. فیلم روئین ناپایدار، ریزساختارهای ناهمگن در نتیجه تبلور مجدد دینامیکی و وابستگی زیاد به بافت از جمله این دلایل هستند. از سوی دیگر، منیزیم دارای ساختار شش‌گوشه فشرده^۱ (HCP) است و به سختی در دمای اتاق تغییر شکل می‌دهد. از این رو، SPD معمولاً در دماهای نسبتاً بالا (از ۲۰۰ °C تا ۳۰۰ °C) انجام می‌شود و اندازه دانه نهایی آلیاژهای منیزیم پس از SPD در مقایسه با سایر فلزاتی که مرور شدند، نسبتاً بزرگتر است و از یک تا چند میکرومتر تغییر می‌کند. فرآوری در دماهای یاد شده باعث تبلور مجدد دینامیکی در طول SPD می‌شود و این امر عملاً باعث حاکمیت ریزساختاری مختلط (تبلور مجددیافته و تغییر شکل شدید یافته) می‌شود. دما و اندازه دانه اولیه روی میزان هر کدام از این ریزساختارها اثرگذار است [۶۷]. این موضوعات باعث می‌شوند که ارائه یک مدل کلی برای اثر SPD بر رفتار خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن بسیار پیچیده‌تر و بحث‌برانگیزتر از موادی کا تاکنون بحث شدند، شود. بن‌هامو و همکاران [۶۸] رفتار خوردگی دو نمونه منیزیم AZ31 پس از اکستروژن معمولی (دمای اتاق) و اکستروژن شدید شده (دمای بالا) را با روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد مطالعه قرار دادند و نرخ خوردگی را با استفاده از روش برون‌یابی تافل محاسبه کردند (شکل ۱۰). یافته‌های آن‌ها حاکی از آن بود که کاهش اندازه دانه ناشی از SPD، منجر به کاهش سرعت خوردگی می‌شود. با این حال، ادامه دادن فرآیند SPD با تکرار روی نمونه فرآوری شده، کاهش قابل توجهی در اندازه دانه به دنبال ندارد و تنها سبب انباشت انرژی تغییر شکل در نمونه و به تبع آن افزایش سرعت خوردگی می‌شود. در یک بررسی دیگر، سانگ و همکاران [۶۹]، با بررسی رفتار خوردگی منیزیم خالص پس از فرآیند ECAP در محلول NaCl عنوان نمودند که فرآیند SPD منجر به افزایش مکان‌های فعال و آندی در سطح منیزیم شده و عملاً نمونه‌های به شدت کار شده مقاومت به خوردگی کمتری نسبت به نمونه‌های ریخته‌گری (درشت‌دانه) دارند. همان گونه که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، بر اساس نتایج این گروه، پارامتر پتانسیل مدار باز^۲ (OCP) با انجام ECAP به سمت مقادیر آندی میل می‌کند که این موضوع می‌تواند مبین بهبود مقاومت به خوردگی اتمسفری در اثر SPD باشد (شکل ۱۱-الف). با این حال، کاهش شدید قطر دیاگرام‌های نایکوئیست برای نمونه‌های کار شده بیانگر کاهش چشمگیر مقاومت در برابر خوردگی آن‌ها در اثر SPD است (شکل ۱۱-ب).

^۱ Hexagonal Closed Packed (HCP)

^۲ Open Circuit Potential (OCP)

خورنده انتخاب شده، مکانیزم پیشنهادی خود را بر مبنای کاهش اندازه دانه (افزایش عیوب بلوری یا مسیرهای نفوذ) تشریح نمودند. اگرچه پارامتر اندازه دانه، چه بسا مهم‌ترین نقش را در عملکرد خوردگی سیستم‌های به شدت تغییر شکل یافته داشته باشد، با این حال، این فرآیندها اثرات دیگری هم بر آلیاژ تحت مطالعه وارد می‌کنند که از اثر این موارد بر خوردگی نیز نمی‌توان چشم پوشید.

۴-۱- تنش‌های باقیمانده

فرآوری مواد فلزی توسط روش‌های مختلف SPD سبب وارد شدن کسر قابل توجهی از تنش و کرنش به ساختار ماده و در ادامه اصلاح ریزساختار می‌شود. این فاکتور به طور کامل با حجم مرزدانه‌ها و نایجابی‌های تولیدی توسط SPD گره خورده است به گونه‌ای که اثر آن بایستی در بطن عیوب بلوری و اکاوی شود. موضوعی که اولین بار، گرابزکی [۷۰] با اشاره به عنوان مرزدانه‌های غیرتعادلی از آن یاد کرد. مقدار تنش باقیمانده ناشی از SPD، انرژی آزاد ماده و به تبع آن تابع کاری سطح را تغییر می‌دهد. اگرچه انتظار می‌رود، تحت تنش‌های باقیمانده بالا، فرآیند انحلال آندی اتم‌های سطحی و یا تشکیل لایه روئین تسهیل می‌شود [۴۳]. با این حال، برآیند منابع حاکی از آن است که این موضوع به شدت تابع نوع ماده و محیط خورنده است و کماکان محل بحث است [۷۱]. وانگ و لی [۷۲] با تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی فولاد زنگ‌نزن AISI 304 و در ادامه بررسی رفتار خوردگی آن در محلول NaCl عنوان کردند که تنش‌های باقیمانده ناشی از فرآیند سبب کاهش مقاومت به خوردگی شده و برای حذف این اثر مخرب انجام عملیات حرارتی تنش‌زدایی را توصیه نمودند. در سمت مقابل، بالاگريشنان و همکاران [۷۳] با بررسی اثر تنش‌های باقیمانده ناشی از ECAP بر عملکرد خوردگی تیتانیوم خالص در محلول شبیه‌سازی بدن عنوان نمودند که حضور تنش‌های باقیمانده باعث کاهش خطر خوردگی مرزدانه‌ای و هیدروژن تردی می‌شود.

۴-۲- بافت^۱

اگرچه نتیجه واحدی در خصوص اثر بافت سطحی بر عملکرد خوردگی مواد فلزی گزارش نشده است، با این حال برآیند منابع موجود در این حوزه موید دو واقعیت غیرقابل انکار است: (الف) تمام فرآیندهای SPD بافت سطحی را دستخوش تغییر قرار می‌دهند و (ب) بافت سطح (جهت‌گیری بلوری و دانسیته چیدمان اتمی) پیامد مستقیم روی اکتیویته الکتروشیمیایی و روند تشکیل لایه روئین دارد. حسینی و همکاران [۷۴]، با بررسی رفتار خوردگی تیتانیوم در محلول NaCl گزارش نمودند که ساختارهای با چیدمان فشرده مقاومت به خوردگی بالاتری دارند. در یک بررسی مشابه، لی و همکاران [۷۵]، ادعا کردند که هر عامل کاهنده تابع کاری روی سطح نیکل، از جمله ایجاد یک ساختار با چیدمان غیرمترک، واکنش‌پذیری و در نتیجه تمایل به خوردگی آن را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، کیم و همکاران [۷۶]، با ارزیابی خوردگی آلومینیوم خالص در محلول HCl گزارش کردند که جهت‌گیری (۱۱۱) در مقایسه با جهت‌گیری (۱۰۰) بیشتر مستعد

^۱ Texture

خوردگی است. در سالیان اخیر نیز این تناقض‌ها در خصوص مواد مختلف موید پیچیدگی اثر بافت ناشی از SPD بر خوردگی است [۷۷].

۵- خلاصه و نتیجه‌گیری

در این مقاله، در سایه معرفی روش‌های SPD و مکانیزم‌های تولید اندازه دانه‌های نانومتری و فوق‌ریز توسط آن‌ها، گزیده‌ای از مهم‌ترین گزارش‌های پیرامون رفتار خوردگی پاره‌ای از مهم‌ترین مواد فلزی مهندسی که تحت SPD قرار گرفته‌اند، مرور شدند. بررسی‌های این حوزه حاکی از آن هستند که فرآیندهای SPD باعث افزایش عیوب بلوری آلیاژهای فلزی (مسیرهای با نفوذپذیری بالا) و به تبع آن افزایش فعالیت الکتروشیمیایی سطحی می‌شوند. در نتیجه این موضوع، غالباً سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی سطحی در ابتدا افزایش می‌یابد و کاهش و یا افزایش مقاومت به خوردگی وابسته به میزان حفاظت محصولات خوردگی است که در طول خوردگی اولیه در سطح آلیاژ تشکیل می‌شوند. در صورتی که این محصولات مقاومت بالایی در برابر خوردگی داشته باشند و بتوانند روئینگی مطلوبی ایجاد کنند (نظیر Cr_2O_3 در فولادهای زنگ‌نزن)، SPD مقاومت در برابر خوردگی را افزایش و در غیر این صورت، صرفاً فعالیت الکتروشیمیایی را افزایش و مقاومت در برابر خوردگی را کاهش می‌دهد. علی‌رغم این نتیجه غالب برای مواد فلزی مختلف، معدود گزارش‌های مغایری نیز وجود دارند که مانع از ارائه یک نتیجه واحد برای تمام مواد فلزی می‌شوند. نوع ماده، محیط خورنده، نوع عملیات SPD و اثرات جانبی فرآیندهای SPD از عواملی هستند که نقش مهمی در واکاوی اثر SPD بر خوردگی مواد فلزی و رسیدن به یک نتیجه واحد دارند. حضور تنش‌های باقیمانده و تغییر بافت موضوع‌هایی اجتناب‌ناپذیر هستند که علی‌رغم وجود گزارش‌های اندک، خلا تحقیق در مورد اثرات این عوامل بر رفتار خوردگی طیف وسیعی از مواد فلزی به شدت محسوس است.

۶- مراجع

- [1] Sailer T., Herr M., Sockel H.G., Schulte R., Feld H., Prakash L.J., Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals, *The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 19, pp. 553-559, 2001.
- [2] Shaat M., Fathy A., Wagih A., Correlation between grain boundary evolution and mechanical properties of ultrafine-grained metals, *Mechanics of Materials*, Vol. 143, 103321, 2020.
- [3] Chen Z., Qin M., Yang J., Zhang L., Jia Bi, Qu X., Thermal Stability and Grain Growth Kinetics of Ultrafine-Grained W with Various Amount of La_2O_3 Addition, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Vol. 51, pp. 4113-4122, 2020.
- [4] Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Dale B., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Papaefthymiou V., A. Kostikas, Magnetic properties of ultrafine iron particles, *Physical Review B*, Vol. 45, pp. 9778-9787, 1992.
- [5] Meng G., Li Y., Wang F., The corrosion behavior of Fe-10Cr nanocrystalline coating, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 4277-4284, 2006.
- [6] Muley S.V., Vidvans A.N., Chaudhari G.P., Udainiya S., An assessment of ultra fine grained 316L stainless steel for implant applications, *Acta Biomaterialia*, Vol. 30, pp. 408-419, 2016.

- 2011.
- [26] Koch C.C., Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods, *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol. 5, pp. 91–99, 2003.
- [27] Bagherifard S., Pariente I.F., Ghelichi R., Guagliano M., Fatigue properties of nanocrystallized surfaces obtained by high energy shot peening, *Procedia Engineering*, Vol. 2, pp. 1683–1690, 2010.
- [28] Strin Y., Vinogradov A., Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Materialia*, Vol. 61, pp. 782-817, 2013.
- [29] Lu K., Lu J., Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 375, pp. 38-45, 2004.
- [30] Pour-Ali S., Kiani-Rashid A.R., Babakhani A., Virtanen S., Severe shot peening of AISI 321 with 1000% and 1300% coverages: A comparative study on the surface nanocrystallization, phase transformation, sub-surface microcracks, and microhardness, *International Journal of Materials Research*, Vol. 109, pp. 451–459, 2018.
- [31] Pour-Ali P., Kiani-Rashid A.R., Babakhani A., Davoodi A., Enhanced protective properties of epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating on an ultrafine-grained metallic surface, *Applied Surface Science*, Vol. 376, pp. 121–132, 2016.
- [32] Pour-Ali S., Kiani-Rashid A.R., Babakhani A., Virtanen S., Allietta M., Correlation between the surface coverage of severe shot peening and surface microstructural evolutions in AISI 321: A TEM, FE-SEM and GI-XRD study, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 334, pp. 461–470, 2018.
- [33] Pour-Ali S., Kiani-Rashid A.R., Babakhani A., Surface nanocrystallization and gradient microstructural evolutions in the surface layers of 321 stainless steel alloy treated via severe shot peening, *Vacuum*, Vol. 144, pp. 152–159, 2017.
- [34] Hassani-Gangaraj S.M., Cho K.S., Voigt H.-J.L., Guagliano M., Schuh C.A., Experimental assessment and simulation of surface nanocrystallization by severe shot peening, *Acta Materialia*, Vol. 97, pp.105–115, 2015.
- [35] Bay B., Hansen N., Kuhlmann Wilsdorf D., *Materials Science and Engineering A*, Vol. 158, pp.139–146, 1992.
- [36] Yan F.K., Tao N.R., Archie F., Gutiérrez-Urrutia I., Raabe D., Lu K., Deformation mechanisms in an austenitic single-phase duplex microstructured steel with nanotwinned grains, *Acta Materialia*, Vol. 81, pp. 487–500, 2014.
- [37] Bagherifard S., Pariente I.F., Ghelichi R., Guagliano M., Fatigue properties of nanocrystallized surfaces obtained by high energy shot peening, *Procedia Engineering*, Vol. 2, pp. 1683–1690, 2010.
- [38] Zhang Y., Zhang X., Zhou J., GU Y., Ren X., Deformation of aluminum alloy LY12CZ plate by laser shot peening, *Chinese Journal of Lasers*, Vol. 33, 1417, 2006.
- [39] Bagherifard S., Guagliano M., Fatigue behavior of a low-alloy steel with nanostructured surface obtained by severe shot peening, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 81, pp. 56–68, 2012.
- [41] Lu K., Lu J., Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 375, pp. 38–45, 2004.
- [42] Mishra A., Kad B.K., Gregori F., Meyers M.A., Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis, *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 13–28, 2007.
- [43] Ralston K.D., Birbilis N., Effect of grain size on corrosion: a review, *Corrosion*, Vol. 66, 75005, 2010.
- [44] Zhang L., Ma A., Jiang J., Yang D., Song D., Chen J., Sulphuric acid corrosion of ultrafine-grained mild steel
- [7] Gholami M., Mhaede M., Pastorek F., Altenberger I., Hadzima B., Wollmann M., Wagner L., Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Pure Copper with Potential as a Biomaterial, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 18, pp. 615–623, 2016.
- [8] Geyao L., Yang D., Wanglin C., Chengyong W., Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review, *Procedia CIRP*, Vol. 89, pp. 250–262, 2020.
- [9] Lee D.W., Yu J.H., Jang T.S., Kim B.K., Nanocrystalline iron particles synthesized by chemical vapor condensation without chilling, *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 2124–2127, 2009.
- [10] Chang I.T.H., Chapter 11 - Rapid solidification processing of nanocrystalline metallic alloys A2 - Nalwa, Hari Singh BT - Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, in: Academic Press, Burlington, pp. 501–532, 2000.
- [11] Natter H., Schmelzer M., Löffler M.-S., Krill C.E., Fitch A., Hempelmann R., Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 2467–2476, 2000.
- [12] Hassani-Gangaraj S.M., Cho K.S., Voigt H.-J.L., Guagliano M., Schuh C.A., Experimental assessment and simulation of surface nanocrystallization by severe shot peening, *Acta Materialia*, Vol. 97, pp. 105–115, 2015.
- [13] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [14] Huang C.X., Gao Y.L., Yang G., Wu S.D., Li G.Y., Li S.X., Bulk nanocrystalline stainless steel fabricated by equal channel angular pressing, *Journal of Materials Research*, Vol. 21, pp. 1687–1692, 2006.
- [15] Peterlechner M., Waitz T., Karthaler H.P., Nanocrystallization of NiTi shape memory alloys made amorphous by high-pressure torsion, *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 566–569, 2008.
- [16] Koch C.C., Top-Down Synthesis Of Nanostructured Materials: Mechanical And Thermal Processing Methods., *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol. 5, pp. 91–99, 2003.
- [17] Yao W., Xiaojing X., Zhenqiang Z., Yunkang Z., Pingan D., Liangsheng S., Microstructure and Property of Multi-Directional Forged 2099 Al-Li Alloy Extrusions, *Chinese Journal of Rare Metals*, Vol. 6, pp. 4-8, 2014.
- [18] Richert M.W., Features of Cyclic Extrusion Compression: Method, Structure & Materials Properties, *Solid State Phenomena*, pp. 19–28, 2006.
- [19] Lu K., Lu J., Tao N.R., Surface Nanocrystallization by Surface Mechanical Attrition Treatment, *Materials Science Forum*, Vol. 579, pp. 91-108, 2008.
- [20] Bagherifard S., Pariente I.F., Ghelichi R., Guagliano M., Fatigue properties of nanocrystallized surfaces obtained by high energy shot peening, *Procedia Engineering*, Vol. 2, pp. 1683–1690, 2010.
- [21] Tao N., Sui M., Lu J., Lua K., Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening, *Nanostructured Materials*, Vol. 11, pp. 433–440, 1999.
- [22] Hughes D.A., Hansen N., Graded nanostructures produced by sliding and exhibiting universal behavior, *Physical Review Letters*, Vol. 87, 135503, 2001.
- [23] Li W.L., Tao N.R., Lu K., Fabrication of a gradient nano-micro-structured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment, *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 546–549, 2008.
- [24] Zhang Y., Zhang X., Zhou J., GU Y., Ren X., Deformation of aluminum alloy LY12CZ plate by laser shot peening, *Chinese Journal of Lasers*, Vol. 33, 1417, 2006.
- [25] Kitahara H., Yada T., Tsushida M., Ando S., Microstructure and evaluation of wire-brushed Mg sheets, *Procedia Engineering*, Vol. 10, pp. 2737–2742,

- [61] Kim H.S., Kim W.J., Annealing effects on the corrosion resistance of ultrafine-grained pure titanium, *Corrosion Science*, Vol. 89, pp. 331–337, 2014.
- [62] Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti, *Scripta Materilia*, Vol. 51, pp. 225–229, 2004.
- [63] Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Effect of severe plastic deformation realized by rotary swaging on the mechanical properties and corrosion resistance of near- α -titanium alloy Ti-2.5Al-2.6Zr," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 785, pp. 1233–1244, 2019.
- [64] Garbacz H., Pisarek M., Kurzydowski K.J., Corrosion resistance of nanostructured titanium, *Biomolecular Engineering*, Vol. 24, pp. 559–563, 2007.
- [65] Miyamoto H., Harada K., Mimaki T., Vinogradov A., Hashimoto S., Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing, *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1215–1220, 2008.
- [66] Elibol C., Effect of severe plastic deformation on the precipitation kinetics and the properties of CuCoNiBe alloys, *Materials Today Communications*, Vol. 31, 103473, 2022.
- [67] Figueiredo R.B., Langdon T.G., Principles of grain refinement and superplastic flow in magnesium alloys processed by ECAP, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 501, pp. 105–114, 2009.
- [68] Ben Hamu G., Eliezer D., Wagner L., The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 468, pp. 222–229, 2009.
- [69] Song D., Bin Ma A., Jiang J., Lin P., Yang D., Fan J., "Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution," *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 481–490, 2010.
- [70] Grabski M.W., Korski R., Grain boundaries as sinks for dislocations, *Philosophical Magazine*, Vol. 22, pp. 707–715, 1970.
- [71] Cruz V., Chao Q., Birbilis N., Fabijanic D., Hodgson P.D., Thomas S., Electrochemical studies on the effect of residual stress on the corrosion of 316L manufactured by selective laser melting, *Corrosion Science*, Vol. 164, p. 108314, 2020.
- [72] Wang X.Y., Li D.Y., Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 3939–3947, 2002.
- [73] Balakrishnan A., Lee B.C., Kim T.N., Panigrahi B.B., Corrosion behaviour of ultrafine grained titanium in simulated body fluid for implant application, *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, Vol. 22, pp. 54–60, 2008.
- [74] Hoseini M., Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A., Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing, *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 3064–3067, 2009.
- [75] Li W., Li D.Y., Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces, *Applied Surface Science*, Vol. 240, pp. 388–395, 2005.
- [76] Kim S.H., Erb U., Aust K.T., Palumbo G., Effect of texture on the corrosion behaviour of high purity aluminum, *Materials Science Forum*, Vol. 408–412, pp. 1043–1048, 2002.
- [77] Karthik D., Jiang J., Hu Y., Yao Z., Effect of multiple laser shock peening on microstructure, crystallographic texture and pitting corrosion of Aluminum-Lithium alloy 2060-T8, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 421, pp. 127354, 2021.
- [78] Gerashi E., Alizadeh R., Langdon T.G., Effect of crystallographic texture and twinning on the corrosion behavior of Mg alloys: A review, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021.
- [45] Dehghani K., Hosseini M., Nekahi A., Comparing the corrosion behavior of nanograin and coarse-grained interstitial free steels, *International Journal of Materials Research*, Vol. 104, pp. 999–1006, 2013.
- [46] Miyamoto H., Corrosion of ultrafine grained materials by severe plastic deformation, an overview, *Materials Transactions*, Vol. 57, pp. 559–572, 2016.
- [47] Rifai M., Miyamoto H., Fujiwara H., Effects of strain energy and grain size on corrosion resistance of ultrafine grained Fe-20% Cr steels with extremely low C and N fabricated by ECAP, *International Journal of Corrosion*, Vol. 2015, 386865, 2015.
- [48] Kumar C.S., Mahobia G.S., Podder A., Kumar S., Agrawal R.K., Chattopadhyay K., Singh V., Role of ultrasonic shot peening on microstructure, hardness and corrosion resistance of nitrogen stabilised stainless steel without nickel, *Materials Research Express*, Vol. 6, 2053, 2019.
- [49] Run M., Zhang C., Wen L., Zhou H., Zheng W., Effect of surface mechanical attrition treatment on stainless steel corrosion, *Surface Engineering*, Vol. 37, 739–748, 2021.
- [50] Menezes M.R., Godoy C., Buono V.T.L., Schwartzman M.M.M., Avelar-Batista J.C., Effect of shot peening and treatment temperature on wear and corrosion resistance of sequentially plasma treated AISI 316L steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 309, pp. 651–662, 2017.
- [51] Tian W., Li Z., Kang H.F., Cheng F., Chen F., Pang G., Passive film properties of bimodal grain size AA7075 aluminium alloy prepared by spark plasma sintering, *Materials (Basel)*, Vol. 13, 3236, 2020.
- [52] S. Benafia, D. Retraint, S. Yapi Brou, B. Panicaud, and J. L. Grosseau Poussard, "Influence of Surface Mechanical Attrition Treatment on the oxidation behaviour of 316L stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 136. Elsevier Ltd, pp. 188–200, May 15, 2018.
- [53] Son I.-J., Nakano H., Oue S., Kobayashi S., Fukushima H., Horita Z., Pitting corrosion resistance of ultrafine-grained aluminum processed by severe plastic deformation, *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 1163–1169, 2006.
- [54] Jiang J., Ma A., Lu F., Saito N., Watazu A., Song D., Zhang P., Nishida Y., Improving corrosion resistance of Al-11mass% Si alloy through a large number of ECAP passes, *Materials and Corrosion*, Vol. 62, pp. 848–852, 2011.
- [55] Jiang J., Ma A., Song D., Yang D., Shi J., Wang K., Zhang L., Chen J., Anticorrosion behavior of ultrafine-grained Al-26 wt% Si alloy fabricated by ECAP, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp.7744–7750, 2012.
- [56] Korchef A., Kahoul A., Corrosion behavior of commercial aluminum alloy processed by equal channel angular pressing, *International Journal of Corrosio*, Vol. 2013, 983261, 2013.
- [57] Astarace A.H., Miresmaeili R., Bagherifard S., Guagliano M., Effects of surface nanocrystallization on the anodic oxidation behavior of Aluminum, *Forces in Mechanics*, Vol. 4, 100028, 2021.
- [58] Abeens M., Muruganandhan R., Thirumavalavan K., Effect of Low energy laser shock peening on plastic deformation, wettability and corrosion resistance of aluminum alloy 7075 T651, *Optik (Stuttg)*, Vol. 219, 165045, 2020.
- [59] Ralston K.D., Birbilis N., Effect of grain size on corrosion: a review, *Corrosion*, Vol. 66, 75005, 2010.
- [60] Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V.V., Rack H., Lowe T.C., Petruzella J., Dluhos L., Hrusak D., Sochová J., Nanostructured titanium for biomedical applications, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10 B15–B17, 2008.