

بررسی اثر افزودن نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و پارامترهای الکتریکی فرایند بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی اعمال شده بر آلیاژ منیزیم AZ31 به روش اکسیداسیون

میکرو قوس

ندا کامکار، احمد کیوانی

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

میلاذ بهامیریان

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

آرش فتاح الحسینی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۲۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۲۴)

چکیده

بهبود مقاومت به خوردگی یکی از اهداف اصلی کاشتنی‌های ارتوپدی است. هدف از این پژوهش بهبود کیفیت و ارتقای کارایی کاشتنی‌های آلیاژ منیزیم AZ31 از طریق اعمال پوشش‌های فسفاتی حاوی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید روی به روش اکسیداسیون میکرو قوس (MAO) است. برای این منظور ابتدا اثر افزودن نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت در حالت جریان ثابت ارزیابی شد. پس از آن پارامترهای مؤثر در این روش از جمله زمان و چرخه‌ی کار مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار خوردگی نمونه‌ها با استفاده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول رینگر ارزیابی شد. بررسی‌های ریزساختاری و آنالیز فازی پوشش‌ها به وسیله‌ی آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS) و پراش پرتو ایکس (XRD) قبل و بعد از آزمون خوردگی نشان دهنده‌ی عملکرد بهتر پوشش تولید شده در محلول حاوی ۳ گرم بر لیتر حاوی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت در مدت زمان ۷ دقیقه و چرخه‌ی کار ۵۰ درصد است.

واژه‌های کلیدی: فرایند اکسیداسیون میکرو قوس، آلیاژهای منیزیم، مقاومت به خوردگی، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت.

Investigation of Incorporation of Hydroxyapatite Nanoparticles and Process Electrical Parameters on Corrosion Behavior of Ceramic Coatings Developed on AZ31 Magnesium Alloy by MAO Technique

Neda Kamkar, Ahmad Keyvani

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Technology and Engineering, Shahrekord University, P.O. Box 115, Shahrekord, Iran

Milad Bahamirian

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, 89195-741, Yazd, Iran

Arash Fattah-alhosseini

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 65178-38695, Iran

(Received 19 October 2021, accepted 13 February 2022)

Abstract

Improving corrosion resistance is one of the main goals of orthopedic implants. In this regard, this study aims to improve the quality and efficiency of the AZ31 Magnesium alloy by phosphate coatings containing hydroxyapatite and ZnO nanoparticles by MAO method. For this purpose, first, the effect of adding hydroxyapatite nanoparticles in constant current mode was investigated and then the effective parameters in this method, including time and duty cycle, were studied. Corrosion behavior of the coatings was investigated in Ringer's solution by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Microstructural and phase studies of coatings by field emission scanning electron microscopy (FESEM/EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis before and after corrosion test showed better performance of the coating produced in the electrolyte containing 3 grams per liter of hydroxyapatite nanoparticles in 7 minutes and 50% duty cycle.

Keywords: Micro-arc Oxidation Technique; Magnesium Alloys; Corrosion Resistance; Hydroxyapatite Nanoparticles.

E-mail of Corresponding author: Keyvani@sku.ac.ir, akeyvani@ut.ac.ir.

مقدمه

منیزیم و آلایزهای آن یکی از سبک‌ترین گروه‌های فلزات مهندسی هستند. همچنین به علت دارا بودن خواص مناسب از قبیل چگالی کم، نسبت استحکام به وزن بالا، ثبات ابعادی مناسب، ریخته‌گری خوب، جوشکاری عالی، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله صنایع هوا و فضا، خودرو و حمل و نقل دارد. علاوه بر این، در کاربردهای پزشکی مختلف از جمله کاشتنی‌های ارتوپدی با توجه به قابلیت زیست تخریب پذیری عالی، استفاده می‌شوند [۱، ۲]. با این حال فعالیت بالای منیزیم، مقاومت به خوردگی و سایش این فلز و آلایزهای آن را به‌ویژه در حضور مواد خوردنده، ضعیف می‌کند. برای حل این مشکل از پوشش‌دهی استفاده می‌شود [۳]. یک عملیات سطحی مناسب، می‌تواند مقاومت در برابر سایش و خوردگی زیرلایه را بهبود بخشد. تکنیک محبوب برای بهبود سطح منیزیم و آلایزهای آن، اکسیداسیون میکروکوس^۱ است [۱، ۴]. پوشش‌های تولید شده با این روش دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی و سایش هستند. همچنین خواص الکتریکی مناسب و پایداری حرارتی بالایی را دارا هستند. این پوشش‌های اکسیدی به‌طورکلی مترکم، سخت، عایق حرارتی و الکتریکی و دارای چسبندگی مناسبی به زیرلایه هستند [۱-۳، ۵، ۶]. ترکیب محلول در فرایند MAO یکی از فاکتورهای کلیدی برای مشخص کردن ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده است. همچنین، اضافه کردن ذره به محلول منجر به اصلاح پوشش‌ها (ترکیب فازی، خصوصیات منافذ، ضخامت و چسبندگی به زیرلایه) می‌شود. ذرات اکسیدی متنوعی مانند اکسیدروی، آلومینا، تیتانیا، زیرکونیا، سریا و ... برای اصلاح پوشش‌های اکسیدی آلایزهای منیزیم با هدف افزایش مقاومت به خوردگی استفاده شده است [۶، ۷]. این رویکرد به منظور ترکیب همزمان ذرات در لایه

اکسیدی در حال رشد است، به‌طوری‌که حفره‌ها و منافذ پوشش MAO با ذرات پر شوند [۴، ۸]. لو و همکاران [۱۲] ذرات SiO_2 را در مقیاس میکرو و نانو اندازه به محلول پایه فسفاتی برای پوشش آلایزهای AM50 به روش MAO اضافه کردند. مشخص شد که استفاده از ذرات افزودنی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. وانگ و همکاران [۱۳] ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر لیتر نانو ذرات آلومینا (Al_2O_3) در محلول‌های فسفاتی جداگانه اضافه کردند. توزیع و لثاژ فرایند MAO نشان داد که نانو ذرات آلومینا عمدتاً با تشدید تخلیه، در جریان فرایند MAO شرکت می‌کنند. علاوه بر این، ذرات آلومینا منجر به تولید ترکیب MgAl_2O_4 با خواص مکانیکی و خوردگی مطلوب شدند. سیفوری و همکاران [۱۴] با استفاده از پودر هیدروکسی آپاتیت، فیلم کامپوزیتی شامل دو فاز کلسیم و فسفر را روی آلایز AZ31 تهیه کردند. حضور نانو ذرات در ساختار فیلم به دست آمده از فرایند MAO می‌تواند انتشار مواد حاوی یون کلر را به سمت زیرلایه متوقف کند. به همین ترتیب می‌تواند مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت تولید شده را در مقایسه با پوشش بدون افزودنی بهبود بخشند. کیوانی و همکاران [۴] در پژوهشی نقش موثر و سودمند افزودن نانو ذرات اکسید روی را در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های سرامیکی تولید شده به روش MAO گزارش کرده‌اند. با توجه به بررسی‌های انجام شده، بنظر می‌رسد استفاده همزمان از پوشش‌های فسفاتی محتوی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید روی اعمال شده به روش MAO بتواند به ترتیب علاوه بر بهبود ویژگی‌های بایو موادی آلایزهای منیزیم، منجر به بهبود مقاومت به خوردگی آن‌ها در محلول رینگر شود. اگرچه استفاده از ذرات هیدروکسی آپاتیت برای بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش MAO توسط سایر محققین نیز انجام شده است، اما در مورد بررسی همزمان استفاده از افزودن نانو ذرات

¹ - Micro-arc oxidation (MAO) technique

در این پژوهش دستگاه مدل (IPS) PM700/7 PRC با منبع تغذیه‌ی جریان ثابت برای فرایند پوشش دهی استفاده شد. پس از اعمال هر پوشش نمونه‌ها با آب مقطر شست و شو و سپس خشک شدند.

جدول ۱. اجزای محلول پایه فسفاتی

مقدار (گرم بر لیتر)	اجزای محلول پایه
۵	Na ₃ PO ₄
۳	KOH
۲	ZnO (۱۰-۳۰ نانومتر)

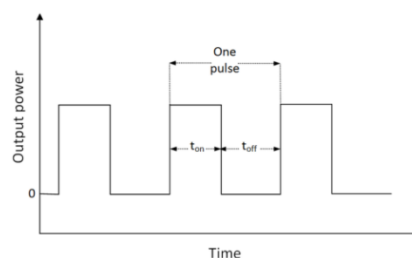
بررسی‌های الکتروشیمیایی

خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمال شده توسط فرایند MAO در محلول رینگر، با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون با روش برون‌یابی تافل در مناطق خطی آندی و کاتدی منحنی‌های پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این آزمایش‌ها دستگاه پتانسیواستات Autolab_{III}/FRA2 مدل ساخت کشور هلند استفاده شد. با استفاده از یک سل تخت سه الکترودی استاندارد، نمونه‌های پوشش داده شده پس از قرارگیری در سل با مساحت سطح غوطه‌وری ۰/۴ سانتیمتر مربع، به عنوان الکترود کاری، سیم نقره در محلول اشباع کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع، و میله‌ی پلاتینی نیز به عنوان الکترود کمکی در محلول اشباع کلرید پتاسیم استفاده شدند. ترکیب محلول رینگر برای انجام آزمون خوردگی در جدول ۲ آورده شده است. نمونه‌ها ابتدا پس از اتصال به سل به صورت پتانسیل مدار باز به مدت ۱۵ دقیقه برای پایدار سازی در محلول رینگر قرار گرفتند. این آزمون در ۳۶ نقطه و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز و با دامنه‌ی موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. پس از آن برای به دست آوردن اطلاعات لازم از نرم افزار NOVA 1.7.8 استفاده شد.

هیدروکسی آپاتیت و ذرات اکسید روی و همچنین اثر تغییر پارامترهای الکتریکی فرایند گزارش دقیقی وجود ندارد. به همین دلیل در این پژوهش از محلول فسفاتی با غلظت‌های متفاوت از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با هدف بهینه سازی پارامترهای الکتریکی فرایند برای پوشش دهی آلیاژ AZ31 به روش MAO استفاده شد. سپس رفتار خوردگی نمونه‌ها با استفاده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول رینگر ارزیابی و مقایسه شد.

روش تحقیق

در این پژوهش آلیاژ منیزیم AZ31 با ابعاد ۲۰×۲۰×۳ mm به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. پس از حذف آلودگی‌های سطحی، محلول‌های فسفاتی با غلظت‌های متفاوت از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت برای پوشش دهی تهیه شدند. ابتدا محلول پایه با اجزای KOH، Na₃PO₄ و ZnO به شرح جدول ۱ تعیین شدند. مقدار نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت (HA) نیز به صورت متغیر از ۰-۴ گرم تعیین شد. ابتدا اثر غلظت هیدروکسی آپاتیت از صفر تا ۴ گرم در محلول پایه بررسی شد؛ این فرایند در حالت جریان ثابت پالس تک قطبی (۳۰۰ mA/cm²) و مدت زمان ۷ دقیقه و فرکانس ۱۰۰۰ هرتز انجام شد [۱۸]. با استفاده از نتایج حاصل از خواص خوردگی پوشش‌ها غلظت بهینه‌ی HA تعیین شد و پس از آن به بررسی اثر زمان (۵، ۷ و ۹ دقیقه) و چرخه‌ی کار پرداخته شد. تصویر طرح‌وار از خروجی تک قطبی پالسی از منبع قدرت فرایند MAO در شکل ۱ ارائه شده است.



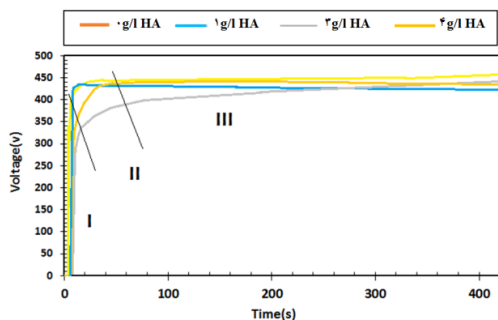
شکل ۱. تصویر خروجی تک قطبی پالسی از منبع قدرت PEO.

t_{on} : زمان شروع پالس؛ t_{off} : زمان اتمام پالس [۱۷، ۱۸]

صورت گرفت و با توجه به استانداردهای موجود، فازهای مورد نظر شناسایی شدند.

نتایج و بحث

با توجه به شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد که پس از افزودن نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت ولتاژ جرقه زنی ابتدا افزایش یافته و سپس کم شده است. شکل‌گیری میکرو حفرات ناشی از انتشار حباب‌های گاز و اکسید مذاب از طریق کانال‌های تخلیه‌ی میکرو قوس و به دام انداختن آن‌ها در حین رشد پوشش است. ولتاژهای بالاتر باعث ایجاد جرقه‌های بزرگ‌تر و در نتیجه منافذ بزرگ‌تر در سطح می‌شوند.



شکل ۲. منحنی ولتاژ-زمان حین فرایند MAO در محلول حاوی ۰-۴ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت.

مطابق شکل ۲، منحنی‌های ولتاژ-زمان را می‌توان به چند مرحله تقسیم کرد، که در آن پدیده‌های مختلف رخ می‌دهد. در مرحله اول، شاهد آندایزینگ معمولی هستیم و تکامل شدید گازی رخ می‌دهد. سرانجام، ولتاژ به یک مقدار بحرانی رسیده و شکست دی الکتریک در مکان‌های ضعیف، در سراسر فیلم اکسیدی همراه با تشکیل تعداد زیادی میکرو تخلیه‌ی ریز روی سطح نمونه ایجاد می‌شود. در مرحله دوم که پس از شکست دی الکتریک رخ می‌دهد، ولتاژ به آرامی افزایش و سرعت رشد فیلم اکسیدی کاهش می‌یابد. این امر ناشی از رشد و انحلال پوشش به طور هم زمان است. در مرحله سوم، سرعت تغییر ولتاژ کمی افزایش، تولید میکروتخلیه‌ها شدیدتر و

یک الکتروود هنگامی که پلاریزه می‌شود؛ پتانسیل آن از مقدار خود در پتانسیل خوردگی (Ecorr) دور می‌شود. پلاریزاسیون یک الکتروود پلاریزه شده، به دلیل واکنش الکتروشیمیایی که در سطح الکتروود ایجاد می‌کند، باعث ایجاد جریان می‌شود. در روش اندازه گیری LPR^۲، یک ولتاژ با توجه به Ecorr به عنوان نقطه مرجع بر روی نمونه اعمال می‌شود و جریان خوردگی ثبت می‌شود. مقاومت پلاریزاسیون (Rp) سپس از ولتاژ در مقابل نقشه‌ی جریان محاسبه می‌شود. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با اعمال پتانسیل به اندازه ۲۵۰- ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با میزان روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت. داده‌های EIS با قرارگیری در یک مدار معادل الکتریکی مناسب با استفاده از نرم افزار آنالیز الکتروشیمیایی ZView و نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون با نرم افزار CView مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

جدول ۲. ترکیب محلول خوردگی

CaCl ₂	KCl	NaCl	ماده
۰/۰۳۳	۰/۰۳۰	۰/۸۶	غلظت در هر ۱۰۰ میلی لیتر

برای بررسی ریزساختار سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ با ولتاژ ۲۰ کیلوولت و مدل MIRA3TESCAN-XMU، برای بررسی عنصری و تعیین فازهای موجود و همچنین آنالیز فازی به ترتیب از آنالیز عنصری (EDS)^۴، نقشه‌ی پخش عنصری^۵ و پراش پرتوایکس^۶ با اشعه ka مس و با زاویه پراش ۸۰-۱۰ درجه و با نرخ روبش ۰/۰۵ درجه بر مجذور ثانیه مدل PHILIPS PW1730 استفاده شد. تحلیل نتایج به دست آمده از پراش پرتوایکس به کمک نرم افزار Match! 3

^۲- Linear Polarization Resistance

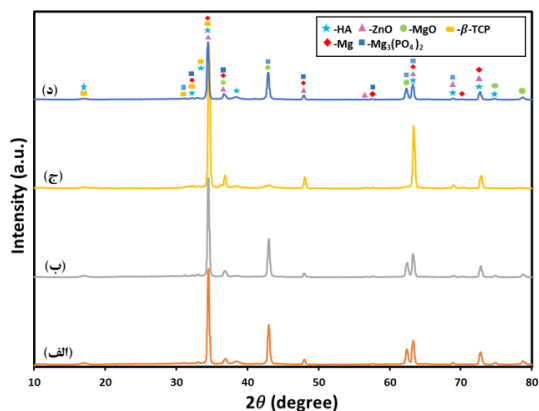
^۳- Field Emmission Scanning Electron Microscopy

^۴- Energy Dispersive X-ray spectroscopy

^۵- Map

^۶- X-ray diffraction

کلسیم/فسفر در ارتباط است. به طور کلی هر چه نسبت Ca/P بالاتر باشد، میزان حلالیت آن نیز پایین تر است.

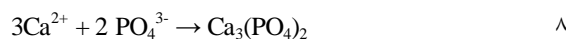
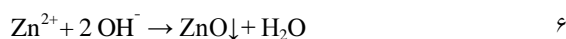
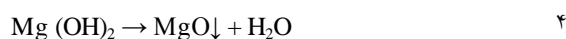
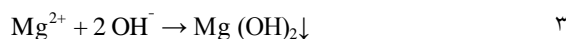
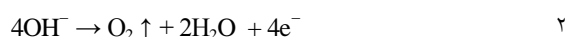


شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پوشش داده شده در محلول حاوی (الف) ۰، (ب) ۱، (ج) ۴، (د) ۳ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت.

در pH فیزیولوژیکی، حلالیت و فروپاشی گونه‌های کلسیم فسفات به ترتیب زیر کاهش می‌یابد [۱۱]:



که نشان دهنده‌ی کمتر بودن سرعت فروپاشی تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت نسبت به سایر کلسیم فسفات‌هاست. واکنش‌های ۱-۸ روند احتمالی واکنش‌های انجام شده را بیان می‌کنند.



تراکم آن‌ها کاهش می‌یابد. در مرحله بعدی، سرعت افزایش ولتاژ نسبت به مرحله قبل کمی کندتر شده است [۱۹]. بیشترین کاهش ولتاژ جرعه زنی اولیه (شکست) و ولتاژ نهایی برای پوشش محتوی سه گرم بر لیتر نانو ذره‌ی هیدروکسی آپاتیت به ترتیب ۲۵۹ و ۴۴۵ ولت به دست آمد. پس از افزودن چهار گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت ولتاژ جرعه زنی اولیه به ۳۲۹ ولت و ولتاژ نهایی به ۴۵۸ ولت افزایش یافته است. با توجه به جدول ۳ می‌توان مشاهده کرد که، به طور کلی پس از افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ولتاژ جرعه زنی ابتدا افزایش یافته و سپس کم می‌شود؛ اما کاهش زیاد در ولتاژ شکست، در نمونه‌ی پوششی حاوی ۳ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت مشاهده شد.

جدول ۳. بررسی ولتاژ اولیه و نهایی در حمام فسفاتی برای پوشش

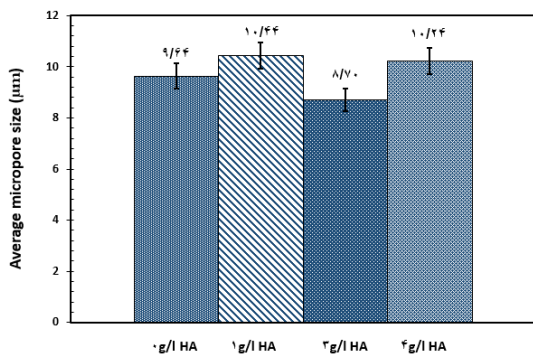
اعمال شده MAO

نمونه پوشش فسفاتی	ولتاژ اولیه (ولت)	ولتاژ نهایی (ولت)
بدون نانوذرات HA	۳۴۹	۴۲۶
حاوی ۱g/l نانوذرات HA	۴۳۴	۴۰۲
حاوی ۴g/l نانوذرات HA	۳۲۹	۴۵۸
حاوی ۳g/l نانوذرات HA	۲۵۹	۴۴۵

در شکل ۳ آنالیز فازی نمونه‌ها ارائه شده است.

دیده می‌شود که پوشش‌های به دست آمده شامل فازهای Mg، MgO و فازهای دیگری مانند $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ و $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ هستند. همچنین حضور هیدروکسی آپاتیت و اکسید روی نیز با توجه به نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های منیزیم پوشش داده شده در محلول فسفاتی مشخص شد. به نظر می‌رسد که یون‌های Mg^{2+} و Zn^{2+} از O^{2-} محلول، در کانال تخلیه تحت دمای بالا منجر به تشکیل این فازها می‌شوند. کاتیون‌هایی مانند Ca^{2+} نیز با آنیون PO_4^{3-} واکنش داده و منجر به تشکیل تری کلسیم فسفات شده است. حلالیت فسفات کلسیم در محلول آبی یک خاصیت مهم است و عمدتاً با نسبت

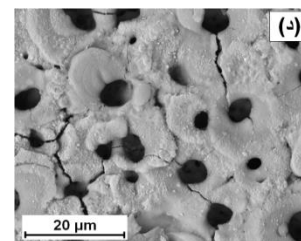
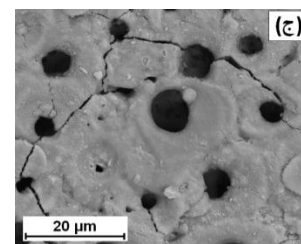
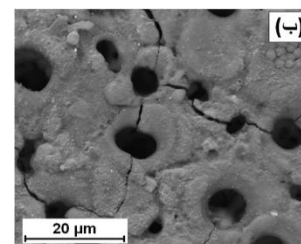
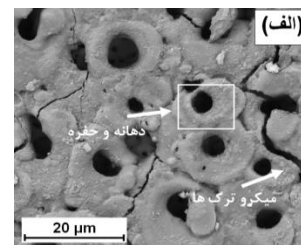
حفرات ناشی از کانال‌های تخلیه و میکروتورک‌های ایجاد شده به علت تنش‌های حرارتی، که از مشخصات پوشش‌های MAO هستند، در شکل ۴ دیده می‌شوند. با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سطح پوشش‌های اعمال شده به تدریج دارای یکنواختی بیشتری شده و همچنین کاهش میزان مساحت تخلخل‌ها و میکروتورک‌ها با توجه به تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در نمونه‌ی پوشش حاوی سه گرم برلیتر هیدروکسی آپاتیت مشاهده شد (شکل ۵).



شکل ۵. مقایسه‌ی مقدار مساحت میکرو تخلخل‌های سطحی پوشش‌ها در مقادیر مختلف HA

در نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به علت کاهش ولتاژ جرقه زنی شاهد کاهش مقدار حفرات و افزایش مقاومت به خوردگی هستیم. علت این امر را می‌توان پرو و نیمه پر شدن بسیاری از حفرات و میکرو تخلخل‌ها با نانوذرات نیز دانست. شکل ۶ بزرگنمایی بیشتر (نسبت به شکل ۴) و آنالیز نقطه‌ای عنصری نمونه حاوی سه گرم بر لیتر نانو ذره‌ی هیدروکسی آپاتیت را در نقطه‌ی A نشان می‌دهد. در شکل ۶ الف دو منطقه‌ی (A) و (B) به ترتیب درون و بیرون ساختار دهانه را نشان می‌دهند. در شکل ۷ و جدول ۴ با مشاهده‌ی نتایج حاصل از آنالیز عنصری و نحوه‌ی توزیع عناصر شیمیایی در سطح، در نمونه‌های پوشش حاوی صفر و سه گرم بر لیتر نانوذره

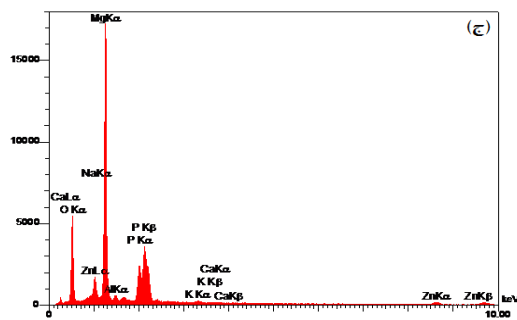
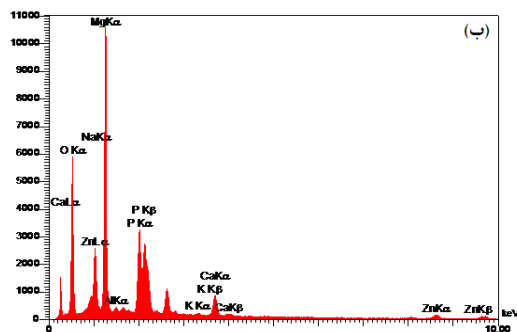
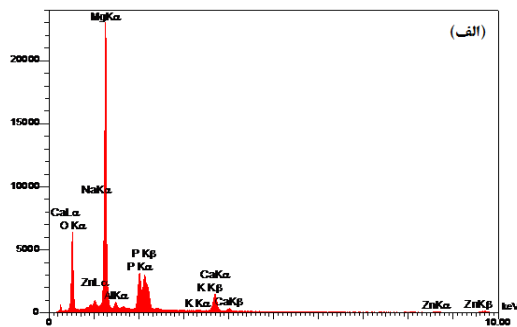
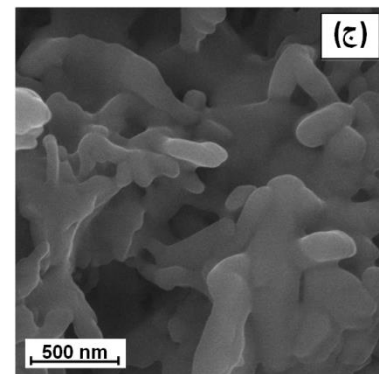
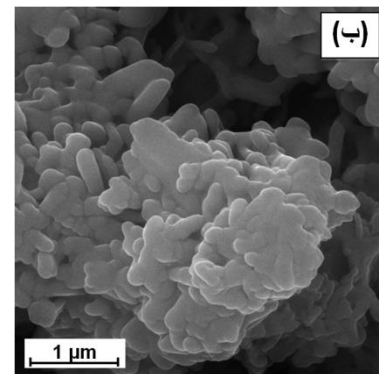
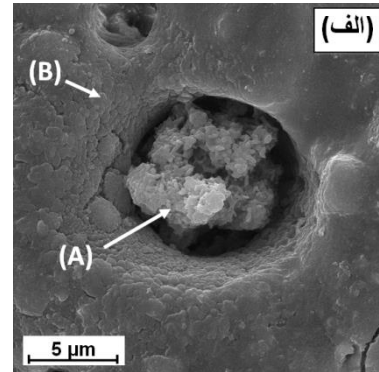
بر اساس تصاویر FESEM ارائه شده در شکل ۴ (الف) دو منطقه مجزا را می‌توان در سطح همهی نمونه‌ها مشاهده کرد: یک ساختار دهانه‌دار با یک حفره در مرکز و یک منطقه روشن‌تر با ساختار پیچیده که اطراف دهانه را شامل می‌شود. حفره‌ی مرکزی در ناحیه دهانه یک کانال تخلیه است، که از طریق آن ماده مذاب به دلیل دمای زیاد و میدان الکتریکی قوی از فصل مشترک پوشش / زیرلایه خارج می‌شود. پس از خروج این مواد در تماس با محلول به سرعت جامد می‌شوند.



شکل ۴. تصاویر FESEM از سطح پوشش‌های MAO اعمال شده روی آلیاژ منیزیم AZ31 در محلول حاوی (الف) صفر، (ب) یک، (ج) سه و (د) چهار گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت.

به دلیل وجود میدان الکتریکی قوی. در طول رشد داخلی، آنیون‌های اکسیژن به داخل پوشش منتقل می‌شوند و با کاتیون‌های فلزی ناشی از زیرلایه واکنش داده و به این ترتیب پوشش سرامیکی اکسیدی تشکیل می‌شود. میزان عنصر "روی" در پوشش، مربوط به محلول بوده که مقدار آن تقریباً درون و بیرون حفره نزدیک به هم است؛ اما میزان اکسیژن در درون دهانه افزایش یافته که می‌تواند به معنی جذب نانو ذرات به درون دهانه و تشکیل فازهای دیگری مانند $Mg_3(PO_4)_2$ ، ZnO و TCP باشد که با نتایج XRD مطابقت دارد.

هیدروکسی آپاتیت، بیشترین درصد وزنی مربوط به عناصر Ca ، P ، O ، Mg می‌باشد.

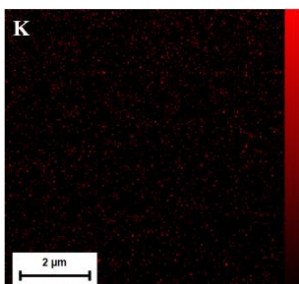
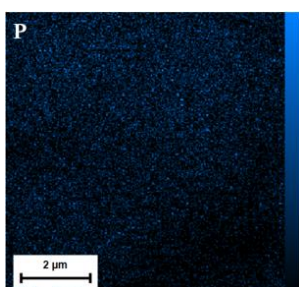
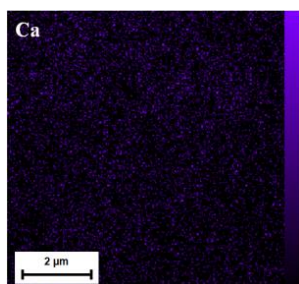
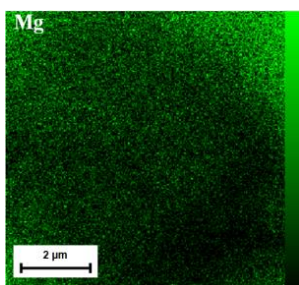
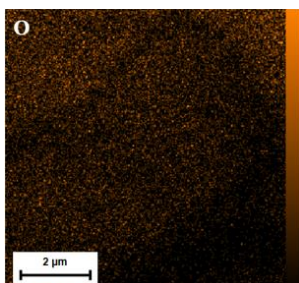


شکل ۷. آنالیز عنصری از سطح پوشش‌های تشکیل شده در (الف) محلول بدون نانو ذرات HA، (ب) منطقه (A) و (ج) منطقه (B).

شکل ۶. تصاویر بزرگنمایی بالاتر از مورفولوژی سطحی پوشش با ۳ گرم بر لیتر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت.

می‌توان گفت پوشش MAO به طور هم زمان از بالا و زیر سطح زیرلایه با ترکیب دو مکانیسم رشد می‌کند: در حالت اول رشد بیرونی از زیرلایه به سمت محلول با ذوب، اکسیداسیون و انجماد گونه‌های بیرونی؛ و حالت دوم رشد داخلی به سمت زیرلایه توسط انتقال اکسیژن و

متخلخل، لایه‌ی نسبتاً فشرده و لایه‌ی سدی متراکم (با ضخامت حدوداً ۱ میکرومتر) در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود.

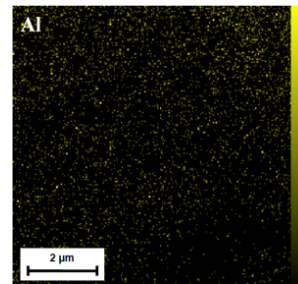
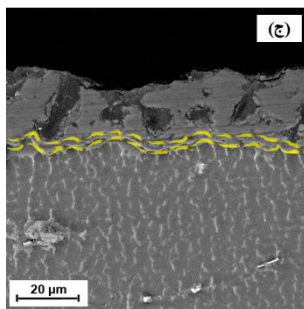
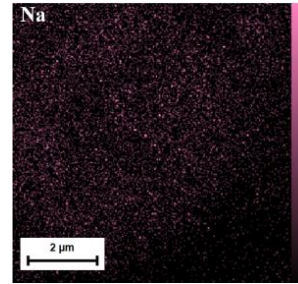
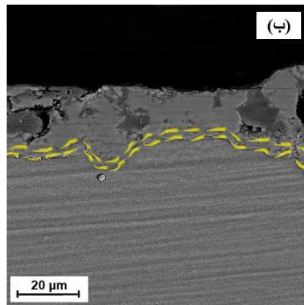
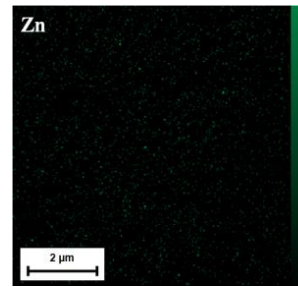
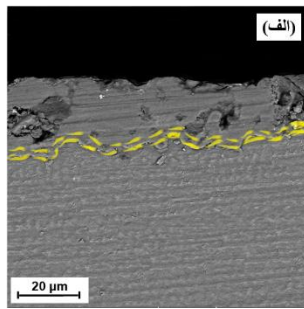


همچنین نتایج تقریباً مشابهی برای دو منطقه‌ی (A) و (B) به‌دست آمده است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود میزان عنصر Ca در منطقه‌ی (A) و منطقه‌ی (B) تقریباً یکسان است که حاکی از حضور نسبتاً بیشتر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت درون و اطراف تخلخل‌ها است. عنصر P هم در محلول فسفاتی حضور داشته و هم در ساختار هیدروکسی آپاتیت موجود است، به همین دلیل تحت میدان الکتریکی قوی علاوه بر فاز ZnO، $Mg_3(PO_4)_2$ و TCP نیز تشکیل شده است. با افزایش میزان هیدروکسی آپاتیت شاهد افزایش میزان حضور عنصر Ca و P در سطح پوشش و درون دهانه آن هستیم که همین امر احتمالاً افزایش زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی پوشش را در پی خواهد داشت.

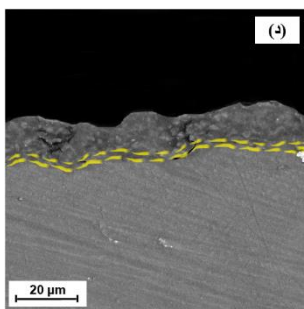
جدول ۴. نتایج آنالیز عنصری از سطح نمونه‌های پوشش داده شده با و بدون نانوذره‌ی HA

sample	Al (%wt)	K (%wt)	Na (%wt)	Zn (%wt)	Ca (%wt)	P (%wt)	O (%wt)	Mg (%wt)	Et
3 g/l HA (A)	2.89	1.48	5.97	1.03	4.76	14.13	30.33	39.41	
3 g/l HA (B)	3.85	0.90	1.18	0.22	5.50	10.32	24.67	53.35	
2 g/l ZnO	4.00	1.69	2.64	1.13	0.81	10.25	25	54.48	

شکل ۸ آنالیز نقشه عنصری سطح نمونه‌ی پوششی حاوی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که پوشش‌ها دارای توزیع یکنواختی از عناصر زیرلایه همچون Al و Mg و همچنین شامل عناصر محلول مثل Ca و P هستند. عنصر "روی" نیز در اثر افزودن نانو ذرات به محلول، توزیع یکنواختی را نشان می‌دهد. حضور این عناصر با توزیع یکنواختی که از نتایج آنالیز نقشه عنصری به دست آمد، تشکیل فازهایی همچون ZnO، $Mg_3(PO_4)_2$ و TCP را توجیه می‌کند که با نتایج آنالیز XRD نیز مطابقت دارد [۲۰]. در شکل ۹ تصاویر مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده با و بدون نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت آورده شده است. لایه‌ی بیرونی



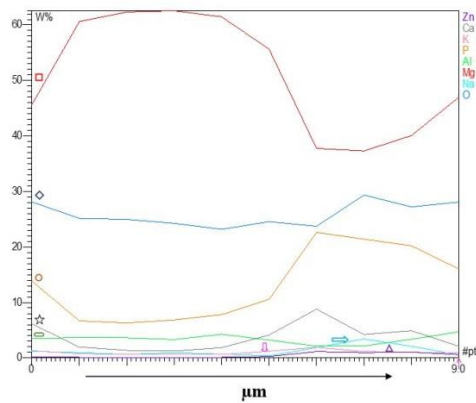
شکل ۸. آنالیز نقشه عنصری از نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت.



برای همه نمونه‌ها، سطح مشترک بین پوشش و زیرلایه ظاهری موج‌دار دارد، که ممکن است نتیجه‌ی انحلال بستر در مراحل اولیه فرایند باشد. منافذ بزرگ، که در بعضی از مناطق به هم متصل شده و در هنگام پولیش بزرگ‌تر می‌شوند، بین لایه‌های داخلی و خارجی پوشش‌ها وجود دارد (نواحی تاریک بین لایه‌ی سدی و لایه متراکم اصلی در شکل ۹).

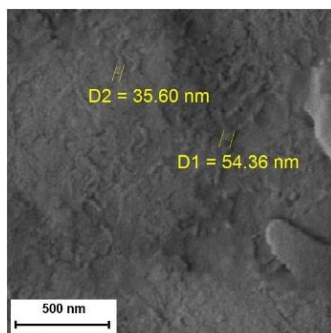
شکل ۹. تصاویر مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده روی آلیاژ منیزیم AZ31 در محلول حاوی (الف) صفر (۲ گرم بر لیتر ZnO)، (ب) ۱، (ج) ۳ و (د) ۴ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت.

ضخامت پوشش‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی اندازه‌گیری شد؛ همان‌طور که در تصاویر نیز مشخص است، نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت دارای ضخامت بیشتر و همچنین خواص پوششی مطلوب از نظر تراکم و یکنواختی است. همین امر،



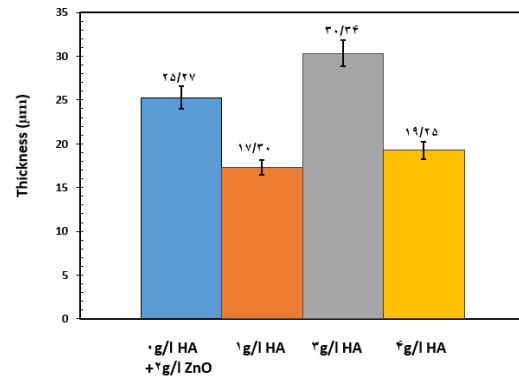
شکل ۱۱. آنالیز خطی از مقطع عرضی نمونه‌ی حاوی ۳ گرم بر لیتر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت.

با حرکت از سطح به سمت لایه‌های داخلی پوشش میزان منیزیم ابتدا روند افزایشی داشته، سپس کاهش یافته و دوباره افزایش می‌یابد. همچنین میزان Ca و P نیز نسبتاً یکنواخت هستند. همانطور که قبلاً بحث شد عنصر فسفر علاوه بر محلول در ساختار هیدروکسی آپاتیت نیز وجود دارد، که همین نکته علت بیشتر بودن میزان فسفر نسبت به کلسیم است. نوسانات اکسید مذاب و انجماد سریع آن در طی هر جرقه می‌تواند منجر به تغییر مکان نانو ذرات شود اما حضور نسبتاً یکنواختی از ترکیبات حاوی کلسیم و فسفر در تمامی بخش‌های پوشش دیده می‌شود. شکل ۱۲ تصویری از این نانو ذرات را در پوشش حاوی ۳ گرم بر لیتر HA نشان می‌دهد.



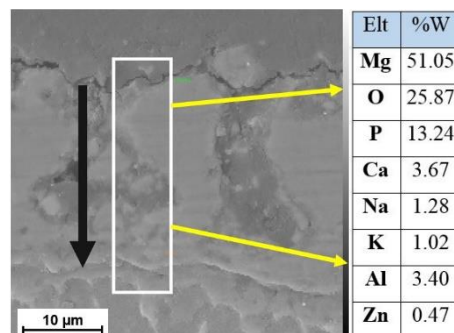
شکل ۱۲. تصویر مقطع عرضی از نمونه‌ی پوشش داده شده در محلول حاوی ۳ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت.

احتمالاً می‌تواند علت بالاتر بودن مقاومت به خوردگی این نمونه‌ی پوششی را نشان دهد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰. مقایسه‌ی ضخامت پوشش‌ها در مقادیر مختلف HA

با افزایش بیشتر نانو ذره‌ی هیدروکسی آپاتیت به ۴ گرم، ولتاژ جرقه زنی افزایش می‌یابد که همین نکته باعث ایجاد حفرات بیشتر، غیر یکنواختی و کاهش ضخامت پوشش می‌شود، که با تصاویر به دست آمده مطابقت دارد و پوشش دارای سه گرم بر لیتر HA، به علت دارا بودن ولتاژ جرقه‌زنی کمتر از تخلخل کمتری برخوردار بوده و همین علت بهبود خواص این نمونه را نیز منجر خواهد شد. با توجه به آنالیز خطی ۱۰ نقطه‌ای (شکل ۱۱)، ترکیب عنصری در مناطق مختلف از سطح مقطع پوشش حاوی ۳ گرم بر لیتر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت، از لایه‌های خارجی به داخلی قابل شناسایی است.



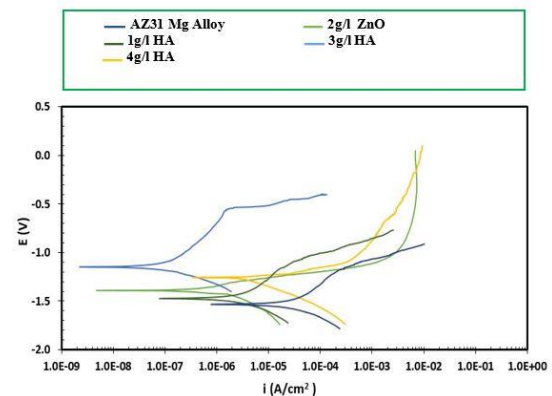
مرتبه زیاد می‌شود. وجود نانو ذرات در ساختار فیلم تشکیل شده MAO می‌تواند انتشار ماده خوردنده حاوی یون‌های Cl را به سمت بستر مسدود کند و از این طریق می‌تواند مقاومت به خوردگی پوشش نانو کامپوزیت را در مقایسه با پوشش خالص MAO افزایش دهد. این پدیده، پر کردن منافذ ساختاری لایه‌های پوشش اکسیداسیون میکروکوس، می‌تواند ناشی از نسبت سطح به حجم بزرگ نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت باشد. از آنجا که میزان تخلخل‌های سطحی یکی از بارزترین فاکتورهای مؤثر بر روند تخریب فیلم‌های MAO روی آلیاژهای منیزیم است، بنابراین ارزیابی تخلخل چنین پوشش‌هایی نیز مورد نیاز است. اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌های MAO را می‌توان با معادله‌ی شماره ۱۰، ارزیابی کرد [۱۵]:

$$F = \left(\frac{Rps}{Rpc} \right) \times 10^{-(\Delta E/\beta_a)} \quad 10$$

F مقدار تخلخل پوشش، Rps و Rpc به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش هستند. ΔE_{corr} تفاوت بین پتانسیل خوردگی نمونه پوشش داده شده و زیر لایه است. β_a شیب تافل آندی زیر لایه است. با قرار دادن این پارامترهای به دست آمده از نمودار در معادله ۱۰، ثابت شد که با ترکیب نانو ذرات در فیلم اکسیدی رشد یافته، تخلخل آن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. این نتایج در تطابق با تصاویر FESEM از پوشش حاوی سه گرم بر لیتر نانوذره‌ی HA و دو گرم بر لیتر ZnO است، که تخلخل کمتری را نشان می‌دهد. با توجه با نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیل خوردگی تمامی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به زیر لایه بیشتر شده و چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است (جدول ۵).

نتایج آزمایش‌های خوردگی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب خط پلاریزه آندی/کاتدی تافل (β_c و β_a) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نمونه‌ها بررسی شده و در جدول ۴ خلاصه شده است. در خوردگی با استفاده از معادله‌ی (شماره ۹) استرن-گری^۷، می‌توان اطلاعات کمی در مورد پتانسیل‌های خوردگی به همراه جریان‌های خوردگی از شیب منحنی‌ها به دست آورد، خواهیم داشت [۱۴]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad 9$$



شکل ۱۳. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوششی حاوی نانوذره HA در مقادیر مختلف و زیر لایه بدون پوشش AZ31.

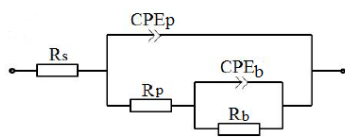
با ورود نانو ذرات در فیلم اکسیدی، چگالی جریان خوردگی در حدود یک مرتبه کاهش می‌یابد. علاوه بر این، پوشش حاوی نانو ذره هیدروکسی آپاتیت مقاومت پلاریزاسیون بیشتری را نشان می‌دهد، به طوری که در مقایسه با آلیاژ منیزیم بیشتر از دو مرتبه افزایش می‌یابد؛ همچنین در مقایسه با فیلم MAO خالص، کمتر از دو

منحنی‌ها دو ثابت زمانی را نشان می‌دهند که نماینده پوشش‌های دوگانه یعنی لایه سدی و لایه متخلخل هستند. ثابت زمانی فرکانس بالا (CPEp-Rp) مربوط به لایه متخلخل و ثابت زمانی فرکانس پایین (CPEb-Rb) مربوط به لایه سدی است. Rp در پوشش‌ها بزرگ تر از Rb است. منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی بیشتری برای پوشش‌های حاوی نانو ذره هیدروکسی آپاتیت نسبت به زیرلایه را نشان می‌دهند. همچنین نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر نانو ذره HA بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان داده است.

جدول ۶. نتایج حاصل از منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیست آلیاژ منیزیم AZ31 و نمونه‌های دارای پوشش

CPE _b	R _b (Ω.Cm ²)	CPE _p	R _p (Ω.Cm ²)	R _s (Ω.Cm ²)	sample
1.12×10 ⁻⁶	1201	—	—	454.4	AZ31B Mg Alloy
2.48×10 ⁻⁹	1.8×10 ⁵	1.59×10 ⁻³	7000	293.5	2g/l ZnO
1.45×10 ⁻⁶	2.11×10 ⁵	1.14×10 ⁻⁶	35853	280.5	1g/l HA
4.62×10 ⁻⁷	5.01×10 ⁵	3.56×10 ⁻⁷	87000	317.8	3g/l HA
1.55×10 ⁻⁷	1.33×10 ⁴	1.65×10 ⁻⁷	5500	288.5	4g/l HA

مدار معادل بررسی‌های انجام شده در شکل ۱۵ ارائه شده است.



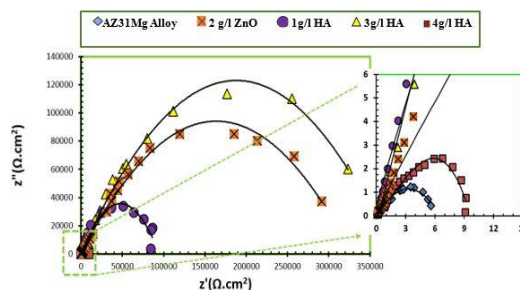
شکل ۱۵. مدار معادل آزمون طیف سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی برای نمونه‌های پوشش داده به روش MAO

جدول ۵. نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژ منیزیم AZ31 و نمونه‌های دارای پوشش با و بدون نانوذرات هیدروکسی آپاتیت

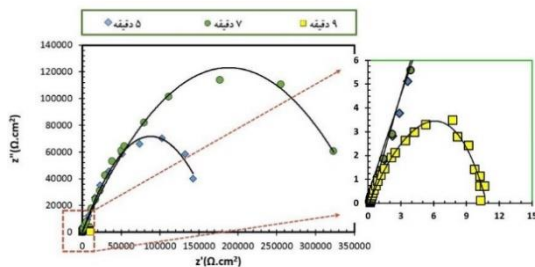
F(%)	β _c (mv)	β _a (mv)	R _p (Ω.Cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (V)	sample
—	-68.30	79.047	2.261×10 ³	7.0339	-1.5361	AZ31B Mg Alloy
3.06	-21.88	104.73	7.345×10 ⁴	0.1072	-1.4077	2g/l ZnO
4.69	-109.13	191.39	4.807×10 ⁵	0.6277	1.4867	1g/l HA
1.88	-134.92	311.54	1.185×10 ⁶	0.0343	-1.1564	3g/l HA
17.78	-192.26	42.51	1.265×10 ⁴	1.1953	-1.2372	4g/l HA

مشاهده می‌شود، که پتانسیل خوردگی با افزودن نانو ذرات ZnO ابتدا افزایش و سپس با افزودن یک گرم نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد. میزان خوردگی پوشش‌ها با بررسی چگالی خوردگی بررسی می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین پتانسیل خوردگی و کمترین چگالی جریان خوردگی برای نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر HA مشاهده شد (۰/۰۳۴ μA/cm²)، و با افزایش میزان نانو ذره‌ی HA، به چهار گرم بر لیتر، چگالی جریان و پتانسیل خوردگی به ترتیب افزایش و کاهش یافت، که نشان از کاهش مقاومت به خوردگی دارد. برای تعیین چگونگی رفتار پوشش در محیط خورنده، از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. شکل ۱۴ نمودارهای نایکوئیست نمونه‌ی با و بدون پوشش در حضور مقادیر مختلف نانوذرات HA را در محلول رینگر نشان می‌دهد.



شکل ۱۴. منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده حاوی نانوذره HA در مقادیر مختلف و زیرلایه بدون پوشش AZ31

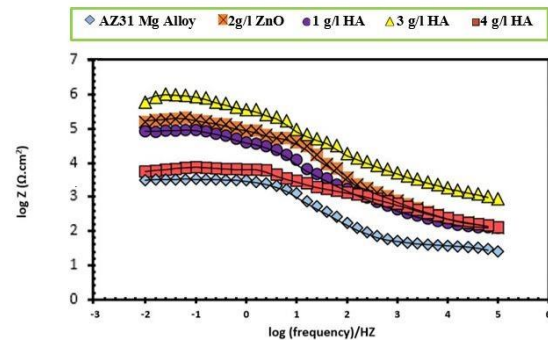
ضخامت و تراکم بیشتر پوشش شاهد بهبود مقاومت به خوردگی هستیم. افزایش Rp و Rb را می‌توان به ترتیب با کاهش تخلخل و افزایش ضخامت لایه‌ی سدی مرتبط دانست. با افزایش نانو ذرات به ۴ گرم بر لیتر Rp و Rb به علت افت خواص پوشش از قبیل یکنواختی، تراکم و ضخامت لایه‌ی سدی افت پیدا کرده است. پس از تعیین مقدار بهینه‌ی سه گرم بر لیتر نانوذره‌ی هیدروکسی آپاتیت، فرایند پوشش‌دهی MAO در زمان‌های ۵، ۷ و ۹ دقیقه تکرار شد. برای بررسی رفتار پوشش در محلول رینگر نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۱۷ آورده شده است. نمونه‌ی پوشش داده شده در مدت زمان ۷ دقیقه بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان داد. به طور کلی می‌توان گفت؛ کاهش در تعداد تخلخل‌ها، افزایش ضخامت و تراکم پوشش از دلایل اصلی افزایش مقاومت به خوردگی در نمونه‌های پوششی است [۲۱].



شکل ۱۷. منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذره HA در زمان (الف) ۵ دقیقه، (ب) ۷ دقیقه، (ج) ۹ دقیقه.

پس از اتصال خروجی مثبت منبع تغذیه به نمونه‌ی غوطه‌ور شده در محلول به عنوان الکترود کاری (آند) و اتصال خروجی منفی به ظرف محلول که به عنوان الکترود شمارنده (کاتد) عمل می‌کند، پوشش‌دهی MAO با استفاده از حالت پالسی تک قطبی و با یک شکل چهار گوش در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و چرخه‌ی کار (D_t) ۷۰٪،

به منظور درک بهتر رفتار پوشش در محلول رینگر نمودار بد-مدول^۸ نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۱۶ آورده شده است.

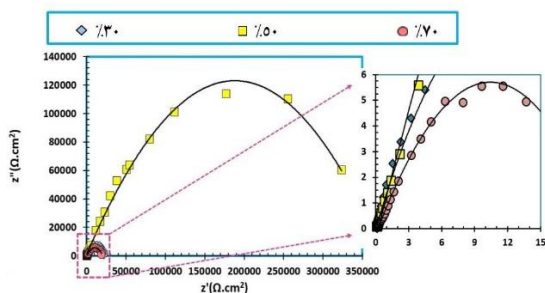


شکل ۱۶. منحنی‌های بد پوشش‌های حاوی مقادیر مختلف هیدروکسی آپاتیت.

در منحنی‌های نایکوئیست شکل ۱۴، قوس خازنی برای پوشش حاوی سه گرم بر لیتر نانو ذرات HA تا حد زیادی افزایش یافته است. این تغییرات بزرگ اهمیت ترکیب نانو ذرات را در مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها نشان می‌دهد. طبق منحنی‌های بد-مدول نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۱۶، تفاوت بین رفتار امپدانس پوشش‌های حاوی نانو ذرات در فرکانس‌های متوسط و پایین مشهودتر است، به طوری که با افزایش فرکانس، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها تا حدودی شبیه می‌شود. از آنجا که فرکانس‌های پایین اطلاعات مربوط به لایه‌های داخلی را ارائه می‌دهد به نظر می‌رسد که تفاوت اصلی در پوشش‌های حاوی نانوذرات از پر شدن منافذ در لایه‌های داخلی ناشی می‌شود. با مقایسه نمودارهای بد-مدول زیرلایه و پوشش‌ها نیز مشخص می‌شود که رفتارهای الکتروشیمیایی منیزیم بدون پوشش در هر دو فرکانس بالا و پایین با نمونه‌های پوشش داده شده متفاوت است. برای نمونه‌ی حاوی سه گرم بر لیتر نانوذرات در فرکانس‌های بالاتر نیز به علت افزایش

⁸ Bode Modulus plots

حاوی سه گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت باشد. پوشش‌های تولید شده در ۱۰۰۰ هرتز و چرخه کار ۳۰٪/ کمترین زمان فعال (۰/۳ میلی ثانیه = ton) را داشتند و حاوی تخلخل و کانال‌های تخلیه بیشتری نسبت به سایر نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشند. در ton مناسب کانال‌های تخلیه‌ی طولانی‌تری ایجاد می‌شوند و به فرار گازها از مواد ذوب شده کمک می‌کنند و از این طریق باعث ایجاد پوشش چگال‌تر می‌شوند. شکل ۱۹ منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده در چرخه‌های کاری ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد را نشان می‌دهد. بر طبق انتظار، در چرخه‌ی کار ۵۰٪ بیشترین مقاومت به خوردگی نسبت به دو چرخه‌ی ۳۰ و ۷۰ درصد به دست آمد.

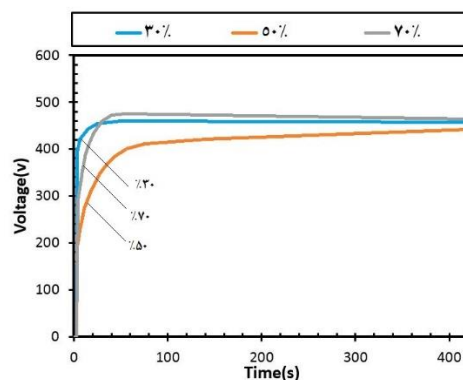


شکل ۱۹. منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده حاوی ۳ گرم بر لیتر HA در چرخه‌های کار (الف) ۳۰، (ب) ۵۰ و (ج) ۷۰ درصد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف ارتقای عملکرد خوردگی پوشش‌های سرامیکی تولید شده به روش MAO به همراه افزودن نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت روی زیرلایه AZ31 در محلول رینگر انجام و نتایج زیر حاصل شد: (الف) پوشش محتوی ۳ گرم بر لیتر نانو ذره هیدروکسی آپاتیت از کیفیت ساختاری (کمترین تخلخل و بیشترین ضخامت) مناسب‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار بود.

۵۰٪ و ۳۰٪ استفاده شد. افزایش ناگهانی ولتاژ خطی اولیه، در مدت زمانی کوتاه (حدود ۲۰ ثانیه) رخ داد و به دنبال آن کاهش ناگهانی شیب منحنی ولتاژ-زمان، نمایان شد. نقطه‌ای که شیب منحنی ولتاژ-زمان تغییر می‌کند، ولتاژ جرقه یا ولتاژ شکست را نشان می‌دهد. ولتاژ شکست به دست آمده در نمونه‌های با چرخه‌ی کار ۳۰٪ در مقایسه با نمونه‌هایی که در یک چرخه کار ۵۰٪ و ۷۰٪ تحت عملیات بودند، بالاتر بود. شکل ۱۸ اثر چرخه کار را در نمودار ولتاژ-زمان نمونه‌های پوشش داده شده در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز نشان می‌دهد. استفاده از چرخه‌ی کار پایین‌تر منجر به افزایش ولتاژ شکست می‌شود.



شکل ۱۸. تأثیر چرخه‌ی کار بر نمودار ولتاژ-زمان در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز.

چرخه‌ی کار به صورت رابطه ۱۱ تعریف می‌شود [۱۶]:

$$D_t = [\text{ton} / (\text{ton} + \text{toff})] \times 100 \quad 11$$

بالاتر بودن ولتاژ باعث ایجاد جرقه‌های بزرگ‌تر شده و تخلخل‌های بیشتری را ایجاد می‌کند. بررسی شکل ۱۸ بیان می‌کند که در چرخه‌ی کار ۵۰٪ بیشترین کاهش در ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی دیده می‌شود؛ که همین می‌تواند علت افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ی پوششی

alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 661(2016) 237-244.

6. T. S. Narayanan, I. S. Park, and M. H. Lee, *Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges*, *Progress in Materials Science*, 60(2014) 1-71.

7. Y. Wang, F. Wang, M. Xu, B. Zhao, L. Guo, and J. Ouyang, *Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application*, *Applied Surface Science*, 255(2009)9124-9131.

8. A. Bordbar-Khiabani, B. Yarmand, and M. Mozafari, *Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte*, *Surface and Coatings Technology*, 360(2019) 153-171.

9. M. Roknian, A. Fattah-alhosseini, S. O. Gashti, and M. K. Keshavarz, *Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740(2018) 330-345.

10. S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, and R. Vasilic, *MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: Structural, photoluminescence and photocatalytic investigation*, *Surface and Coatings Technology*, 310(2017) 98-105.

11. M. Canillas, P. Pena, A. de Aza, M. Angel Rodríguez, *Calcium phosphates for biomedical applications*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(3) (2017) 91-112.

12. X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles," *Electrochimica Acta*, 187(2016)20-33.

13. Y. Wang, D. Wei, J. Yu, and S. Di, *Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy*, *Journal of Materials Science & Technology*, 30(2014) 984-990.

14. A. Seyfoori, S. Mirdamadi, A. Khavandi, and Z. S. Raufi, *Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys*

(ب) نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که پوشش‌های تولید شده شامل فازهای MgO، Mg و فازهای دیگری مانند Mg₃(PO₄)₂ و Ca₃(PO₄)₂ بودند.

(ج) با بررسی آزمون‌های خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در محلول رینگر مشخص شد که پوشش حاصل دارای بهترین رفتار خوردگی با پتانسیل خوردگی (V) ۱/۱۵۶۴- و چگالی جریان خوردگی (μA/cm²) ۰/۰۳۴۳۴۵ است.

(د) از نتایج آزمون امیدانس الکتروشیمیایی مقاومت به خوردگی پوشش محتوی ۳ گرم بر لیتر نانو ذره هیدروکسی آپاتیت Ω.Cm² × ۱۰^۵ / ۵ به دست آمد.

(ه) بهترین مقاومت به خوردگی در مدت زمان ۷ دقیقه و چرخه‌ی کار ۵۰٪ حاصل شد.

مراجع

1. A. Keyvani, M. Zamani, A. Fattah-Alhosseini, S. Nourbakhsh, and M. Bahamirian, *Microstructure and corrosion resistance of MAO coatings on AZ31 magnesium*, *Materials Research Express*, 5(2018) 086510.
2. B. Jiang and Y. Ge, *Micro-arc oxidation (MAO) to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys*, in *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, ed: Elsevier, (2013)163-196.
3. B. M. Wilke, L. Zhang, W. Li, C. Ning, C.-f. Chen, and Y. Gu, *Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. Earle's Balance Salt Solution*, *Applied Surface Science*, 363(2016) 328-337.
4. A. Keyvani, M. Zamani, M. Bahamirian, E. Nikoomezari, A. Fattah-alhosseini, and H. Sina, *Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 Magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique*, *Surfaces and Interfaces*, 22 (2021) 100728.
5. M. S. Joni and A. Fattah-alhosseini, *Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg*

formed in two different electrolytes, Applied Surface Science, 261(2012) 92-100.

15. A.Seyfoori, Sh.Mirdamadi, Z.S.Seyedraoufi, A.Khavandi, M.Aliofkhazraei, *Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy*, Materials Chemistry and Physics, 142 (2013) 87-94.

16. V.Dehnavi, *Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation* Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 2311, (2014).

17. Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, N. Valizade, *Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Review Mechanism, properties and applications* Journal of Magnesium and Alloys, 5 (2017) 74–132

18. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi, *Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy*, Journal of Alloys and Compounds, (2016) 237-244.

19. R.O. Hussein, *Plasma Process Control for Improved PEO Coatings on Magnesium Alloys*, university of Windsor (Canada), AAT 3723784 (2015) 13-129.

20. D. Sreekanth, D.Rameshbabu. *Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31, magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition*, Mater Lett, 68 (2012) 439–42.

21. Zhang. L, Zhang. J, Chen. C. F, Y. Gu, *Advances in microarc oxidation coated AZ31Mg alloys for biomedical applications*, Corrosion Science, 91 (2015) 7–28.