

تأثیر کلسیم بر رفتار خوردگی آلیاژ زیست تخریب پذیر Mg-5Zn-1Y

فرشته دوست محمدی^۱، حسن جعفری^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

۲- استادیار گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

*Jafari_h@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۱۸)

چکیده

امروزه آلیاژهای منیزیم به عنوان بایومواد زیست تخریب پذیر نسل جدید، توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، رفتار خوردگی آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-1Y محتوی مقادیر مختلف کلسیم (۰، ۰/۱، ۰/۵، ۱ درصد وزنی) مورد بررسی قرار گرفته است. ریزساختار آلیاژها با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی تحت مطالعه قرار گرفت و ترکیب فازهای موجود به کمک پراش اشعه ایکس تعیین شدند. رفتار خوردگی آلیاژها نیز به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی پولاریزاسیون و غوطه‌وری مورد سنجش قرار گرفت. نتایج متالوگرافی نشان داد که ریزساختار آلیاژ Mg-5Zn-1Y شامل زمینه α -Mg و فاز لایه‌ای شکل Mg_3YZn_6 در مرزدانه می‌باشد. از طرفی افزودن کلسیم باعث ریز شدن ریزساختار و تشکیل رسوبات پیوسته فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ در مرزهای دانه می‌گردد. منحنی‌های پولاریزاسیون، منطقه پسیو را نشان ندادند که این امر حاکی از ایجاد پولاریزاسیون فعال می‌باشد که بیانگر افزایش سرعت خوردگی به دلیل ریز شدن دانه‌ها در اثر افزایش درصد کلسیم می‌باشد. همچنین نتایج غوطه‌وری و پولاریزاسیون نشان دادند که آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca کم‌ترین سرعت خوردگی را در بین آلیاژهای دیگر دارد و آلیاژ محتوی مقادیر بیشتر کلسیم به دلیل تشکیل فاز کاتدی $Ca_2Mg_6Zn_3$ موجب افزایش خوردگی زمینه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی:

آلیاژ منیزیم، ریزساختار، خوردگی، پولاریزاسیون، غوطه‌وری.

۱- مقدمه

ایمپلنت‌های ارتوپدی می‌باشد. منیزیم و آلیاژهای آن پتانسیل بالایی از قبیل زیست‌سازگاری، زیست تخریب پذیری، مدول الاستیسیته نزدیک به استخوان طبیعی و قابلیت تحمل بار دارد اما از آنجایی که منیزیم خالص از رفتار خوردگی و خواص مکانیکی خوبی برخوردار نیست، از روش‌های مختلفی برای

منیزیم^۱ (Mg) با چگالی 1.74 g/cm^3 ، سبک‌ترین فلز مهندسی محسوب می‌شود [۱]. چگالی پایین که کاهش وزن را در پی دارد، باعث افزایش استقبال استفاده از این فلز در صنایع خودروسازی، نظامی، هواپیمایی، پزشکی و ... شده است [۲-۳]. از جمله کاربردهای منیزیم در صنایع پزشکی، استفاده به عنوان

کلسیم [۱۴ و ۲۱] و روی [۱۹] دو عنصر اساسی در بدن انسان است که استحکام مکانیکی در آلیاژهای پایه منیزیم را فراهم می‌کند. همچنین گزارش شده‌است که کلسیم مقاومت به خوردگی آلیاژهای پایه منیزیم را در محلول شبیه‌ساز بدن^{۱۹} (SBF) بهبود می‌بخشد، همچنین کلسیم عنصر تشکیل دهنده اصلی استخوان بوده که از این رو استخوان‌سازی را تسریع می‌کند از طرفی آزاد شدن هم‌زمان یون‌های منیزیم و کلسیم برای التیام یافتن استخوان سودمند است. علاوه بر این کلسیم در پیام‌رسانی شیمیایی سلول‌ها نیز نقش اساسی دارد [۱۴، ۱۸، ۲۲]. افزودن روی، استحکام آلیاژ پایه منیزیم را از طریق استحکام‌دهی رسوبات افزایش می‌دهد. به روشنی نشان داده شده‌است که روی و کلسیم مسمومیت سلولی ایجاد نمی‌کنند. همچنین عناصر نادر خاکی از جمله ایتیریم در کنار منیزیم باعث می‌شود تا در مقایسه با سایر سیستم‌های آلیاژی بالاترین استحکام را داشته باشد [۱۳، ۱۸، ۲۳].

حضور هم‌زمان عناصر روی، کلسیم و ایتیریم ممکن است ویژگی‌ها و کارایی ایمپلنت‌های منیزیمی را بهبود بخشد. با مراجعه به گزارشات به چاپ رسیده می‌توان پی برد که هنوز تحقیقات مؤثری بر روی رفتار خوردگی آلیاژ چهار تایی از جمله Mg-Zn-Y-Ca صورت پذیرفته است. در این تحقیق تأثیر افزایش مقادیر ۱/۵، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی کلسیم بر رفتار خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با توجه به ارزان‌تر بودن آلیاژهای منیزیم نسبت به آلیاژهای دائمی نظیر فولادهای زنگ‌نزن، آلیاژهای تیتانیوم^{۲۰} (Ti) و یا آلیاژهای کروم-کبالت^{۲۱} (Cr-Co)، که هم‌اکنون به عنوان ایمپلنت به کار می‌روند، و از طرفی بالاتر بودن هزینه ساخت و تولید ایمپلنت‌های دائمی در مقایسه با آلیاژهای منیزیم به عنوان ایمپلنت‌های موقت، تحقیق در این زمینه را با توجه به اهمیت ایمپلنت‌های استخوانی در کشور حادثه‌خیز عزیزمان بسیار ضروری می‌سازد. لازم به ذکر است جراحی مجدد جهت خروج ایمپلنت‌های دائمی، هزینه تمام شده این ایمپلنت‌ها را نیز در مقایسه با آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر منیزی می‌افزایش می‌دهد.

بهبود این خواص استفاده می‌شود از جمله، آلیاژ سازی، عملیات حرارتی، عملیات ترمومکانیکی و پوشش‌دهی [۴-۹]. عناصر رایجی که برای آلیاژسازی استفاده می‌گردد شامل آلومینیوم^۲ (Al)، روی^۳ (Zn)، منگنز^۴ (Mn)، کلسیم^۵ (Ca)، ایتیریم^۶ (Y)، زیرکونیوم^۷ (Zr) و عناصر نادر خاکی^۸ (RE) است که باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژ منیزیم می‌گردد [۱۰-۱۱]. عناصر آلیاژی باید به دقت انتخاب گردد تا زیست‌سازگاری منیزیم حفظ گردد. عناصری مانند آهن^۹ (Fe)، نیکل^{۱۰} (Ni)، مس^{۱۱} (Cu) و کبالت^{۱۲} (Co) اثرات بسیار مخربی بر خواص خوردگی منیزیم دارند و نرخ تخریب را به سرعت افزایش می‌دهند. کادمیوم^{۱۳} (Cd)، منگنز، قلع^{۱۴} (Sn)، روی و کلسیم اثر کمی بر روی نرخ خوردگی منیزیم دارند و اثر بخشی آن‌ها وابسته به غلظت مواد محلول است. آلومینیوم یک عنصر آلیاژی عمده در آلیاژهای پایه منیزیم است و برای افزایش استحکام و مقاومت در برابر خوردگی در نظر گرفته می‌شود. با این حال، زیست‌سازگاری ضعیف آن باعث کاهش فسفات در بافت و کاهش جذب فسفات دستگاه گوارش می‌شود که می‌تواند به زوال تدریجی عقل منجر گردد. اگر غلظت آن از حد معینی تجاوز کند برای سلول‌های زنده سمی است [۱۲-۱۶] و تجمع و غلظت‌های زیاد آن به اختلالات سیستم عصبی، زوال عقل و بیماری آلزایمر نسبت داده شده است [۱۷-۱۹]. همچنین آلومینیوم برای سلول‌های استخوان‌ساز مضر است [۱۵ و ۲۰]. زیرکونیوم که به عنوان ریزدانه‌کننده به آلیاژهای پایه منیزیم اضافه می‌گردد با سرطان سینه و ریه، حلق و کبد [۱۷-۱۸] در ارتباط است. عناصر نادر خاکی مانند سریم^{۱۵} (Ce)، لوتیم^{۱۶} (Lu)، نئودیمیم^{۱۷} (Nd) و پراسئودیمیم^{۱۸} (Pr) به طور عمده برای بدن سمی هستند و می‌تواند به مسمومیت کبد بیانجامد [۱۵، ۱۹-۲۰]. از این رو، انتخاب عناصر آلیاژی مناسب در طراحی مواد زیست‌سازگار ایمپلنتی امری بحرانی است. استفاده از موادی که برای بدن انسان به عنوان عناصر آلیاژی ضروری است، تا حد زیادی می‌تواند احتمال سمی بودن را کاهش دهد و یک آلیاژ به طور کامل زیست تخریب‌پذیر و سازگار را توسعه دهد [۵-۶].

۲- روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و فرایند ساخت

برای تهیه آلیاژ مورد مطالعه در این پژوهش از شمش های خالص تجاری منیزیم، روی، کلسیم و آمیزان Mg-30% Y استفاده گردید. برای تهیه آلیاژ مورد نظر، ابتدا با توجه به درصد تلفاتی که برای هر عنصر، با توجه به آزمایش های پیشین بر روی این آلیاژ و آلیاژ های دیگر، در نظر گرفته شده بود (مقدار اتلاف برای Mg، ۵٪، Zn، ۵٪، Y، ۱۰٪ و Ca، ۲٪) مواد اولیه برای ۴۰۰ گرم شارژ محاسبه گردید. سپس شمش ها با استفاده از اهر نواری به قطعات کوچک برش زده شد و توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ گرم به میزان محاسبه شده توزین گردید.

برای ذوب و آلیاژسازی از بوته گرافیتی و کوره القایی استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا کوره به همراه بوته تا دمای ۸۰۰°C پیش گرم شدند سپس دمای کوره به ۷۵۰°C کاهش یافته و شمش های بریده شده منیزیم به درون بوته شارژ شد بعد از گذشت ۱۰ دقیقه که منیزیم ها ذوب شدند ایتیم و به ترتیب با اختلاف زمانی ۵ دقیقه روی و کلسیم به شارژ اضافه گردیدند و توسط میله ای از جنس کوارتز هم زده شد، بعد از گذشت چند دقیقه کواته، مذاب آماده شده درون قالب ساده فولادی استوانه ای شکل به ابعاد ۱۳۰ mm × ۳۰ φ mm که تا دمای ۲۰۰°C پیش گرم شده بودند به صورت ثقلی ریخته گری شد. تمامی مراحل ذوب، آلیاژسازی و ریخته گری به دلیل واکنش پذیری شدید منیزیم با اکسیژن هوا تحت گاز محافظ آرگون^{۲۲} (Ar) صورت گرفت. بدین ترتیب آلیاژهای ریخته گری با درصدهای وزنی مختلف کلسیم ۰، ۰/۱، ۰/۵ و ۱ به شکل استوانه هایی بدست آمدند.

۲-۲- شناسایی عنصری و فازی

به منظور حصول اطمینان از ترکیب شیمیایی آلیاژ زمینه و تعیین فازهای موجود در آن از آلیاژهای ریخته گری ابتدا آنالیز عنصری به روش زوج پلاسمای القایی-طیف سنجی نشر نوری^{۲۳} (ICP-)

(OES) و سپس آنالیز فازی به روش پراش پرتو ایکس^{۲۴} (XRD) به عمل آمد.

۲-۳- مطالعات ریزساختاری

برای بررسی مطالعات ساختاری نمونه ها با نهایت احتیاط و با استفاده از روانکار سردکننده به ابعاد ۱۰ mm × ۱۰ mm برش زده شد و با استفاده از کاغذ سنباده با شماره های P220، P100، P80، P400، P2000، P1500، P1000، P800، P2500 و P5000 با آب سنباده زده شده و سپس پولیش شدند. نمونه ها پس از پولیش توسط آب مقطر شست و شو داده شده و با جریان هوای گرم، خشک شدند. برای آشکار ساختن ساختار فازی و مرز دانه ها و دانه بندی ابتدا از محلول اچ پیکرال استیک (۱۰ ml اسید استیک + ۴/۲ gr اسید پیکریک + ۱۰ ml آب مقطر + ۱۷۰ ml اتانول ۹۹٪) و سپس برای وضوح بیشتر از محلول اچ نایتال ۳٪ (۳ ml اسید نیتریک + ۹۷ ml اتانول ۹۹٪) استفاده گردید. نمونه ها پس از اچ کردن توسط اتانول ۹۶٪ شست و شو شده و با جریان هوای گرم خشک شدند. برای مشاهده ریزساختار و تهیه تصویر در بزرگنمایی های مختلف از میکروسکوپ نوری و برای بررسی های تکمیلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۵} (Tescan, SEM) استفاده شد.

۲-۴- آزمون پولاریزاسیون

برای انجام آزمون پولاریزاسیون در محلول SBF، ابتدا نمونه هایی به مقطع مربع به ابعاد ۱۰ mm × ۱۰ mm که سیم مسی با روکش پلاستیکی به آن ها متصل شده بود مانت سرد شده و به وسیله کاغذ سنباده های به ترتیب با شماره های P220، P100، P80، P400، P2000، P1500، P1000، P800، P2500 و P5000 آماده سازی شدند. برای ساختن محلول SBF از ترکیبات gr NaCl، ۰/۳۵ K₂HPO₄·3H₂O، ۰/۲۵۵ gr KCl، ۰/۳۵۵ gr NaHCO₃، ۰/۳۱۱ gr Na₂SO₄، ۰/۲۹۲ gr CaCl₂، ۳۹ ml 1M-HCl، ۰/۰۷۲ gr (CH₂OH)₃CNH₂ و ۶ gr به همراه ۱۲۰۰ ml آب مقطر استفاده شد. برای انجام آزمون پولاریزاسیون از دستگاه

شدن محصولات خوردگی، به وسیله آب مقطر شست و شو داده شده و با جریان هوای گرم خشک گردیدند. سپس مجدداً به وسیله ترازوی دیجیتال توزین گردیدند. این روند به مدت ۷ روز تکرار شد و سرعت خوردگی نمونه‌ها با استفاده از کاهش وزن بدست و رابطه (۲) محاسبه گردید:

$$CR \text{ (mpy)} = \frac{KW}{DTA} = \frac{8.76 \times 10^4 W}{DTA} \quad (2)$$

در این رابطه W میزان کاهش وزن (gr)، D دانسیته فلز مورد نظر (gr/cm^3)، A مساحت سطح نمونه (cm^2) و T زمان غوطه‌وری (h) می‌باشد. قابل ذکر است که برای حصول به نتایج مطمئن، از هر یک از آلیاژها ۳ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و میانگین کاهش وزن گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز عنصری

ترکیب شیمیایی آلیاژها در جدول (۱) آورده شده است که ترکیب اسمی آلیاژ با درصد کلسیم‌های مختلف (۰، ۰/۱، ۰/۵ و ۱) و فرآیند مناسب ریخته‌گری آن را تأیید می‌کند.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-xCa بر حسب درصد وزنی (۰، ۰/۱، ۰/۵ و ۱) ($x = 1$)

عنصر	آلیاژ			
	Mg-5Zn-1Y	Mg-5Zn-1Y-0.1Ca	Mg-5Zn-1Y-0.5Ca	Mg-5Zn-1Y-1Ca
Mg	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Zn	۵/۳۷۲	۴/۶۹۸	۴/۶۳۲	۴/۵۴۹
Y	۰/۹۵۸	۰/۸۱۵	۰/۸۹۳	۰/۹۰۸
Ca	۰/۰۰۵	۰/۰۸۷	۰/۵۳۲	۱/۰۳۶
Fe	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳
Mn	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵
Al	۰/۰۵۷	۰/۰۵۸	۰/۰۷۳	۰/۰۶۵
Cu	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸
Si	۰/۰۱۸	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۶

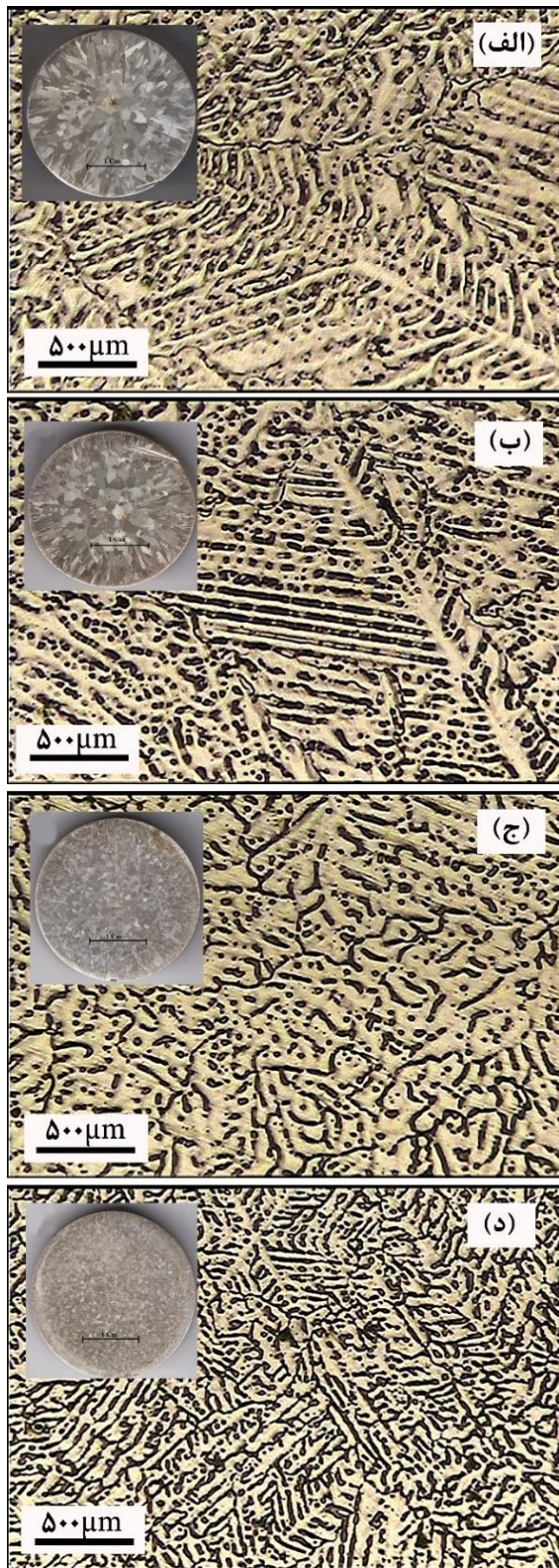
پتانسیواستات (BHP 2064) استفاده شد. نمونه‌ها درون سل مخصوص، حاوی ۵۰ ml محلول SBF، قرار داده شدند. الکتروود مرجع کالومل^{۲۶} (SCE) و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده و نمونه‌های آماده شده به عنوان الکتروود کاری به مجموعه اضافه شدند. با استفاده از اطلاعات مقالات مشابه و آزمون سعی و خطا محدوده ولتاژ اعمالی بین ۲/۵- تا ۱- ولت در نظر گرفته شد. بدین ترتیب آزمون پولاریزاسیون در این محدوده ولتاژ و نرخ پویش ۰/۰۰۱ mv/s صورت گرفت. این آزمون برای ۲ بار دیگر برای هر یک از نمونه‌ها تکرار گردید و میانگین اطلاعات ثبت گردید. سپس با استفاده از اطلاعات بدست آمده از منحنی‌های حاصل از آزمون، و با بکارگیری از رابطه (۱)، سرعت خوردگی محاسبه گردید:

$$P_i = 22.85 \times i_{\text{Corr}} \quad (1)$$

در این رابطه P_i سرعت خوردگی (mm/y) و i_{Corr} چگالی جریانی خوردگی (A/cm^2) می‌باشد.

۲-۵- آزمون غوطه‌وری

آزمون غوطه‌وری بر اساس استاندارد NACE TM0169/G31-12a در دمای ۳۷°C انجام گردید. برای انجام این آزمون ابتدا نمونه‌ها به قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۱۰ mm برش داده شدند و به وسیله سنباده با شماره P2500 سنباده زده شدند. سپس ابعاد نمونه‌ها به وسیله کولیس اندازه گرفته شدند. وزن نمونه‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین گردید. نمونه‌ها برای از بین رفتن هرگونه آلودگی و چربی احتمالی و اثر انگشت با استفاده از اتانول ۹۶٪ و آب مقطر شسته شده و سپس به وسیله هوای گرم خشک شدند. نمونه‌ها درون محلول SBF با $\text{pH} = 7.4$ غوطه‌ور شدند و بعد از گذشت ۲۴ ساعت از محلول خارج شده و به منظور زدودن محصولات خوردگی از سطح نمونه‌ها، درون محلول CrO_3 ۳۶۰ gr/lit به مدت ۲ دقیقه غوطه‌ور شدند. نمونه‌ها از محلول خارج شده و بعد از اطمینان از زدوده



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-1Y

xCa با درصد وزنی مختلف کلسیم: (الف) ۰٪، (ب) ۰/۱٪، (ج) ۰/۵٪ و

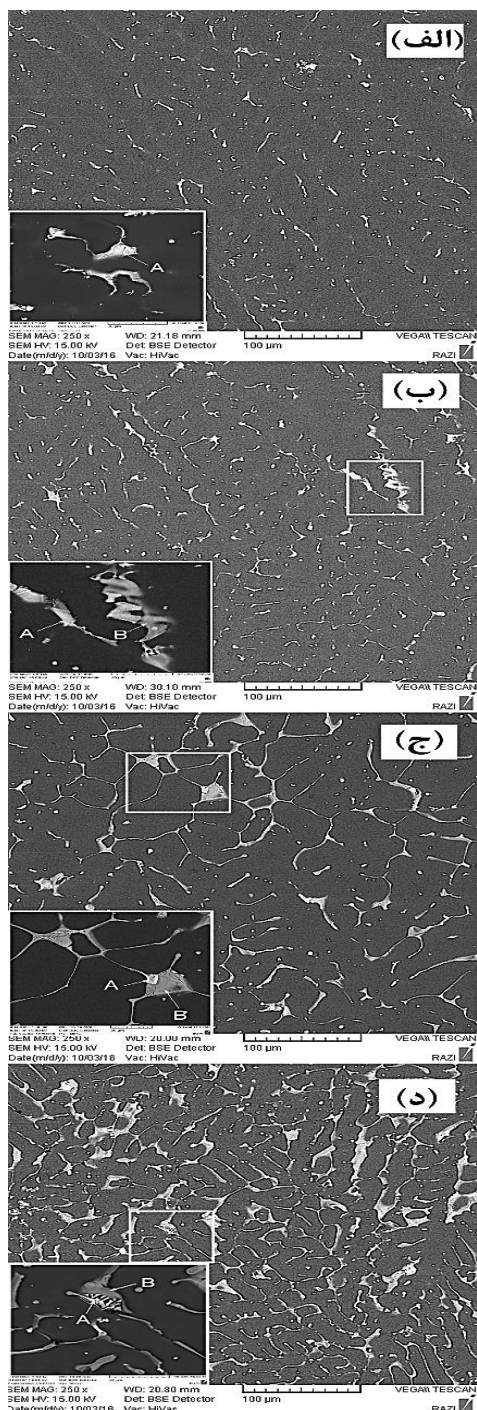
(د) ۱٪.

۳-۲- مطالعات ریزساختاری

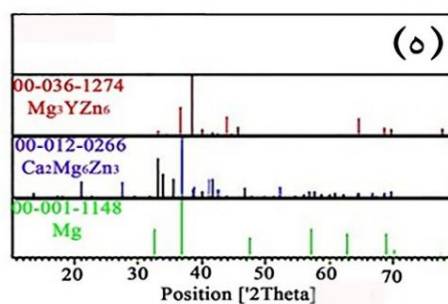
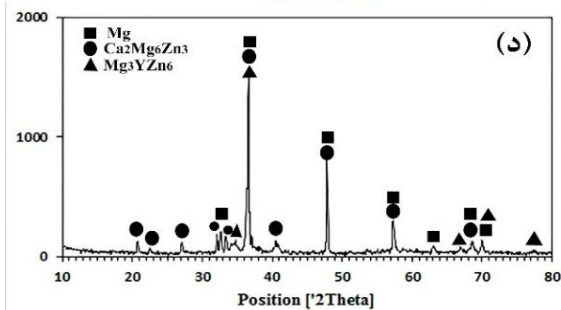
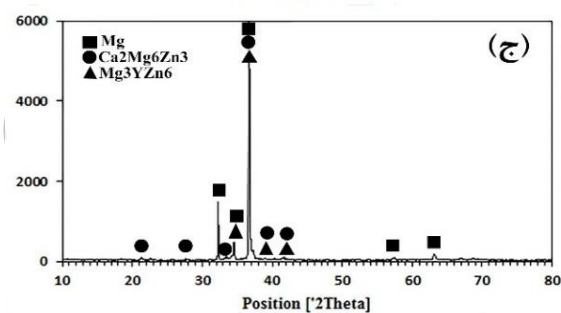
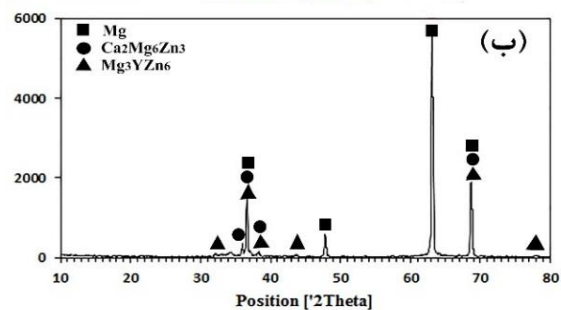
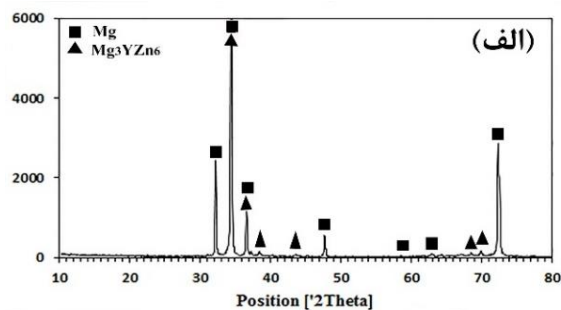
شکل (۱) تصویر میکروسکوپ نوری آلیاژهای Mg-5Zn-1Y با درصدهای مختلف کلسیم را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد با افزایش درصد کلسیم، ساختار دانه ریزتر شده است که این پدیده در درصدهای ۰/۵ و ۱ به وضوح دیده می‌شود به طوری که آلیاژ محتوی ۱٪ کلسیم ریزترین اندازه دانه را به خود اختصاص داده است. از طرفی افزایش درصد کلسیم پیوستگی بیشتر رسوبات را نیز به دنبال دارد. همچنین ساختار دندریتی درون دانه‌ها مشاهده می‌گردد و در بزرگنمایی‌های بالاتر فازهای لایه‌ای شکل یوتکتیک و Mg_3YZn_6 (I) در مرز دانه‌ها مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از مطالعات، در تشکیل فازهای بین فلزی نسبت وزنی و اتمی Zn/Y و Zn/Ca بسیار مهم است. چنانچه نسبت وزنی Zn/Y بالاتر از ۴/۳۸ باشد فاز I رسوب خواهد کرد و اگر بین ۱/۱ و ۴/۳۸ باشد هر دو فاز I و $W (MgY_2Zn_3)$ تشکیل می‌گردد. از طرفی چنانچه نسبت اتمی Zn/Ca بالاتر از ۱/۲۳ باشد آن‌گاه فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ تشکیل می‌گردد و اگر کم‌تر از این مقدار باشد علاوه بر تشکیل فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ کلسیم اضافی به صورت فاز Mg_2Ca رسوب خواهد کرد [۲۴-۲۵].

با توجه به جدول (۱)، نسبت‌های وزنی Zn/Y برای درصدهای ۰، ۰/۱، ۰/۵ و ۱ به ترتیب برابر ۵/۶۰۷، ۵/۷۳۶، ۵/۱۸۴ و ۵/۰۰۷ و نسبت‌های اتمی Zn/Ca برای درصدهای ۰/۱، ۰/۵ و ۱ به ترتیب برابر ۳۲/۱۵۱، ۵/۳۳۹ و ۲/۶۹۲ می‌باشد، لذا با توجه به مطالب یاد شده فازهای I و $Ca_2Mg_6Zn_3$ در ساختار شده‌اند که با نتایج XRD در شکل (۲) کاملاً هم‌خوانی دارد.

شکل (۳) تصاویر SEM ریزساختار آلیاژ Mg-5Zn-1Y با مقادیر مختلف کلسیم را به نمایش گذاشته است. مناطق نمایش داده شده با حروف A و B به ترتیب بیانگر فازهای I و $Ca_2Mg_6Zn_3$ می باشند.



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-xCa با درصد وزنی مختلف کلسیم: (الف) ۰٪، (ب) ۱٪، (ج) ۵٪ و (د) ۱۰٪.



شکل (۲): نتایج حاصل از آنالیز XRD در آلیاژ مورد آزمایش با: (الف): ۰٪،

۱٪، (ب): ۱٪، (ج): ۵٪، (د): ۱۰٪ وزنی کلسیم و (ه): الگوی استاندارد

مربوطه

جدول (۲): چگالی جریان، پتانسیل و سرعت خوردگی محاسبه شده از نتایج پولاریزاسیون

آلیاژ	پارامترهای خوردگی		
	پتانسیل (V)	چگالی جریان (A/cm ²)	سرعت (mm/y)
Mg-5Zn-1Y	-۱/۶۱	$7 \times 10^{-5} / ۳۱$	۱/۶۷
Mg-5Zn-1Y-0.1Ca	-۱/۷۲	$4 \times 10^{-5} / ۳۹$	۱/۰۰
Mg-5Zn-1Y-0.5Ca	-۱/۶۵	$8 \times 10^{-5} / ۶۱$	۱/۹۷
Mg-5Zn-1Y-1Ca	-۱/۶۵	$10 \times 10^{-5} / ۰۰$	۲/۲۸

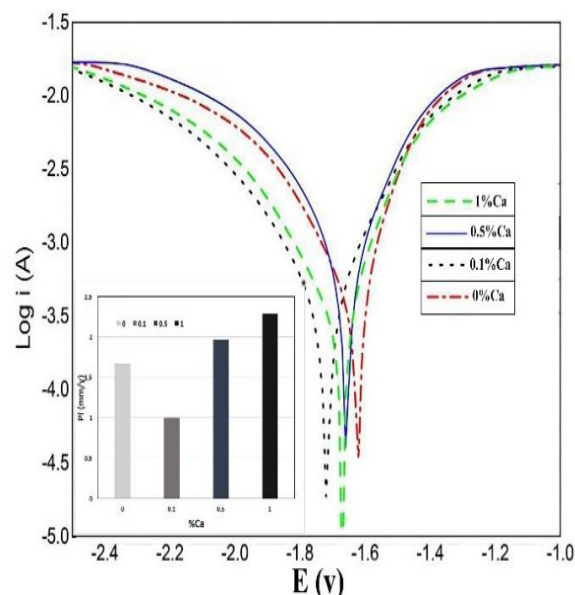
از طرفی منحنی‌های پولاریزاسیون منطقه پسیو را نشان نمی‌دهند که این امر ایجاد پولاریزاسیون فعال را نشان می‌دهد. هونگ^{۳۷} و همکارانش [۲۶] بر این باورند که تأثیر مرزدانه در خوردگی باید در سیستم طبیعی تعیین گردد. هنگامی که خوردگی با انحلال فعال تعیین می‌گردد مرزدانه خوردگی را بیشتر خواهد کرد و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد بنابراین مرزدانه‌ها فرایند خوردگی را شتاب می‌دهند. از طرفی زمانی که سیستم خوردگی حالت پسیو را ایجاد می‌کند مرزدانه برای فرایند پسیو شدن مساعد است و نرخ خوردگی آلیاژ کاهش می‌یابد. افزودن کلسیم سبب ریز شدن دانه‌ها می‌گردد که این امر افزایش مرزدانه را به همراه دارد و چون در آلیاژها پولاریزاسیون فعال رخ داده است، ریز شدن دانه‌ها موجب افزایش سرعت خوردگی می‌گردد.

در آلیاژ Mg-5Zn-1Y فاز تشکیلی I به دلیل داشتن پتانسیل منفی تری نسبت به زمینه منیزیمی سبب ایجاد کوپل گالوانیک می‌گردد و در نقش آند در کوپل با منیزیم خورده می‌شود و خوردگی حفره‌ای ایجاد می‌کند. با افزودن کلسیم علاوه بر ریز شدن ساختار، فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ در مرزهای دانه و هم‌چنین در درون‌دانه تشکیل می‌گردد که این فاز پتانسیل مثبت تری نسبت به زمینه منیزیمی دارد و در نقش کاتد با زمینه تشکیل پیل گالوانیک می‌دهد و خوردگی زمینه را شدت می‌بخشد که این امر افزایش خوردگی را در درصدهای بالای کلسیم توجیه می‌کند. حال زمانی که ۰/۱٪ کلسیم به آلیاژ اضافه می‌گردد علاوه بر کوپل

همان طور که مشاهده می‌گردد افزایش درصد کلسیم سبب تشکیل فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ به رنگ خاکستری به صورت پیوسته و لایه‌ای در مرز دانه و به صورت کروی درون دانه می‌گردد و فاز I که در مرزدانه‌ها و نقاط سه‌گانه با مورفولوژی استخوانی شکل و لایه‌ای مشاهده می‌گردد، کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش Ca، بیشتر Zn طبق واکنش یو تک‌تیک $\alpha - Mg + Ca \rightarrow (IV)L$ و $Ca_2Mg_6Zn_3$ مصرف می‌گردد و فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ افزایش می‌یابد و به ناچار فاز I که طبق واکنش پری‌تکتیک $(II)L + W \rightarrow \alpha - Mg + I$ ایجاد می‌شود، کاهش می‌یابد [۲۵].

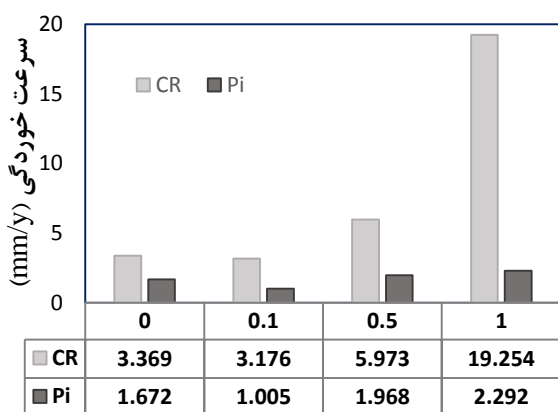
۳-۳- نتایج پولاریزاسیون

شکل (۴) منحنی حاصل از آزمون پولاریزاسیون و نمودار ستونی سرعت خوردگی محاسبه شده با استفاده از رابطه (۱) را نشان می‌دهد. با توجه به رسم شیب تافل چگالی جریان، پتانسیل و سرعت خوردگی محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد محدوده ولتاژ آلیاژها بسیار نزدیک به هم می‌باشد لذا برای بررسی رفتار خوردگی می‌توان از چگالی جریان آلیاژها کمک گرفت. با توجه به چگالی جریان‌ها آلیاژ با ۰/۱٪ کلسیم کم‌ترین سرعت خوردگی را نسبت به سایر آلیاژها دارد.



شکل (۴): منحنی‌های حاصل از آزمون پولاریزاسیون آلیاژها به همراه نمودار ستونی سرعت خوردگی محاسبه شده

اما در آلیاژ با ۰/۱٪ کلسیم، تشکیل مقدار کم فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ با پتانسیل مثبت تر از زمینه منیزیم و حضور زیاد فاز I با پتانسیل منفی - تر از زمینه منیزیمی علاوه بر تشکیل کوپل گالوانیک بین زمینه و این دو فاز به دلیل اختلاف پتانسیل بالاتر بین این دو فاز اولویت تشکیل پیل گالوانیک بین این دو فاز می‌باشد و از خوردگی زمینه تا حدی جلوگیری می‌کند که این امر تا حدودی سبب بهبود خوردگی شده است. حال با افزایش بیشتر درصد کلسیم، فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ افزایش می‌یابد و فاز I به دلیل مصرف روی در واکنش تولید فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ کاهش می‌یابد و کوپل بین فاز ثانویه $Ca_2Mg_6Zn_3$ و زمینه بیشتر می‌گردد و خوردگی شدت می‌یابد. شکل (۶) سرعت‌های خوردگی آلیاژ حاصل از آزمون‌های پولاریزاسیون و غوطه‌وری را همراه با هم نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد سرعت خوردگی غوطه‌وری نتایج سرعت خوردگی پولاریزاسیون را پوشش می‌دهد.



مقدار کلسیم (%)

شکل (۶): مقایسه سرعت خوردگی حاصل از آزمون‌های پولاریزاسیون و غوطه‌وری در آلیاژ مورد بررسی بر حسب مقادیر مختلف کلسیم

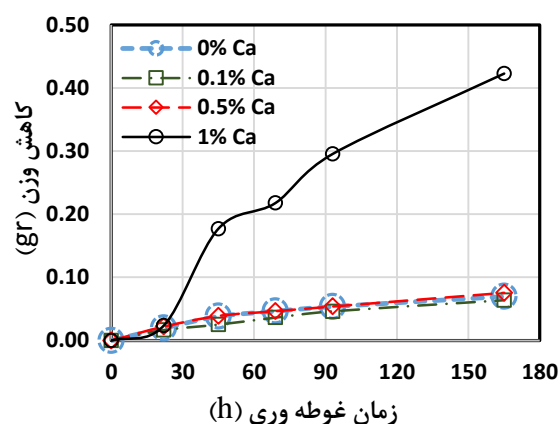
۴- نتیجه‌گیری

۱- بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که آلیاژ ریختگی $Mg-5Zn-1Y$ دارای فاز زمینه $\alpha-Mg$ و فاز I (Mg_3YZn_6) به صورت لایه‌ای در مرز دانه می‌باشد و با افزایش درصد کلسیم فاز پیوسته $Ca_2Mg_6Zn_3$ در مرز دانه‌ها تشکیل می‌شود و فاز

تشکیلی بین زمینه با فازهای I و $Ca_2Mg_6Zn_3$ به دلیل اختلاف پتانسیلی بیشتری که بین فازهای I و $Ca_2Mg_6Zn_3$ وجود دارد بین این دو فاز نیز پیل تشکیل می‌گردد و خوردگی زمینه نسبت به زمانی که کلسیم در ساختار وجود ندارد تا حدودی کاهش می‌یابد، ولی هر چه درصد کلسیم بیشتر می‌گردد فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ تشکیلی بیشتر می‌شود و مکان‌های کاتدی افزایش می‌یابد و فاز I کاهش می‌یابد. بنابراین خوردگی زمینه بیشتر می‌گردد و بدین ترتیب سرعت خوردگی در آلیاژ با ۰/۵ و ۱ درصد کلسیم افزایش می‌یابد.

۳-۴- نتایج غوطه‌وری

در آزمون غوطه‌وری بلافاصله پس از قرار دادن نمونه‌ها در محلول SBF، آزاد شدن حباب‌های هیدروژن که بیانگر شروع واکنش بین نمونه‌ها و محلول و شروع کاهش وزن آن‌ها است آغاز می‌گردد. شکل (۵) نمودار کاهش وزن آلیاژها را در طول مدت ۱۶۵ ساعت نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد کم‌ترین نرخ خوردگی متعلق به آلیاژ با ۰/۱٪ کلسیم می‌باشد. از طرفی با افزایش کلسیم به درصدهای ۰/۵ و مخصوصاً ۱٪، خوردگی شدت یافته است. کاهش وزن بیشتر در آلیاژمحتوی ۰/۵٪ و ۱٪ کلسیم از یک طرف به دلیل تشکیل فاز ثانویه $Ca_2Mg_6Zn_3$ در مرزها و درون دانه که موجب بیشتر شدن کاتد مؤثر می‌شود و از طرفی به دلیل کاهش اندازه دانه می‌باشد که مرز دانه‌ها را افزایش و خوردگی را شدت بخشیده است.



شکل (۵): نمودار کاهش وزن نمونه‌ها در طول مدت ۱۶۵ ساعت

- Development and Applications”, *J Biomim Biomater Tissue Eng*, Vol. 12. pp. 25–39, 2012.
- [6] H. S. Brar, M. O. Platt, M. Sarntinoranont, P. I. Martin, & M. V. Manuel. “Magnesium as a Biodegradable and Bioabsorbable Material for Medical Implants”, *Biomedical Materials and Devices*, Vol. 61, pp. 31–34, 2009.
- [7] E. J. Poinern, S. V. Brundavanam, D. Fawcett. “Biomedical Magnesium Alloys”, *American Journal of Biomedical Engineering*, Vol. 2, pp. 218-240, 2012.
- [8] N. Nassif & I. Ghayad, “Review Article: Corrosion Protection and surface treatment of Magnesium alloys used for orthopaedic applications”, *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-10, 2013.
- [9] M. H. Idris, H. Jafari, S. E. Harandi, M. Mirshahi & S. Koleyani, “Characteristics of As-Cast and Forged Biodegradable Mg-Ca Binary Alloy Immersed in Kokubo Simulated Body Fluid”, *Materials and Manufacturing Technologies XIV*, Vol. 445, pp. 301-306, 2012.
- [10] E. M. García, “Influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn based alloys”, Berlin, 2010.
- [11] A. M., N. A. Agha, Y. Lu, E. Martinelli, J. Eichler, G. Szakács, C. Kleinhans, R. Willumeit-Römer, U. Schäfer, A. M. Weinberg, “In vitro and in vivo comparison of binary Mg alloys and pure Mg”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 61C. pp. 865-874, 2016.
- [12] Y. Kun, I. Chen, J. Zhao, S. Li, Y. Dai, Q. Huang & Z. Yu. “In vitro corrosion behavior and in vivo biodegradation of biomedical β -Ca₃(PO₄)₂/Mg-Zn composite”, *Acta biomaterialia*, Vol. 8. pp. 2845-2855, 2012.
- [13] Y. Ping, N. F. Li, T. Lei, L. Liu & C. Ouyang, “Effect of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Ca alloys”, *Journal of Material Science: Material in Medicine*, Vol. 24, pp. 1365-1373, 2013.
- [14] Z. Peng & H. R. Gong, “Phase Stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg-Ca
- Mg₃YZn₆ به دلیل مصرف روی در واکنش تولید فاز Ca₂Mg₆Zn₃ کاهش می‌یابد.
- ۲- با توجه به منحنی‌های پولاریزاسیون منطقه پسیو مشاهده نمی‌گردد که این امر حاکی از ایجاد پولاریزاسیون فعال می‌باشد. از طرفی افزودن کلسیم به آلیاژ Mg-5Zn-1Y باعث ریزدانه‌ریزی ریزدانه می‌گردد که با توجه به پولاریزاسیون فعال ایجاد شده، ریزدانه شدن افزایش سرعت خوردگی را در پی دارد. همچنین تشکیل فاز ثانویه Ca₂Mg₆Zn₃ در ساختار با توجه به پتانسیل بالاتر آن نسبت به زمینه α -Mg سبب ایجاد کوپل گالوانیک در ریزساختار گردیده و با ایفای نقش کاتد سبب افزایش خوردگی زمینه می‌شود.
- ۳- در بین آلیاژهای مورد بحث، آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca دارای کم‌ترین سرعت خوردگی است از این‌رو این آلیاژ برای استفاده به عنوان ایمپلنت‌های زیست تخریب‌پذیر استخوانی پیشنهاد می‌گردد.
- ### ۵- مراجع
- [۱] م. پاکشیر، ر. مدحت و خ. مرشد بهبهانی، “بررسی و مقایسه رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ91 ریختگی و تغییر فرم یافته به روش اکستروژن برشی ساده”، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۴.
- [2] H. E. Fridrich & L. M. Barry. “Magnesium Technology: Metallurgy, design data, applications”, Springer, ISBN: 978-3-540-20599-9, 2006.
- [۳] ا. صیفوری، ش. ا. میردامادی، ع. خاوندی و م. یزدانی، “بررسی رفتار زیست تخریبی و ترشوندگی پوشش‌های سیلیکاتی ایجاد شده بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 به روش اکسیداسیون ریز جرقه”، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هفتم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۲.
- [4] M. P. Staiger, A. M. Pietaka, J. Huadmaia & G. Dias “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review”, *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 1728–34, 2006.
- [5] D. Persaud Sharma & A. McGoron, “Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material

- [24] Y. Z. Du, X. G. Qiao, M. Y. Zheng, D. B. Wang, K. Wua, & I. S. Golovin, "Effect of microalloying with Ca on the microstructure and mechanical properties of Mg-6 mass%Zn alloys", *Materials and Design*, Vol. 98, pp. 285–293, 2016.
- [25] M. B. Yang, D. Y. Wu, M. D. Hou & F. S. Pan, "As-cast microstructures and mechanical properties of Mg-4Zn-xY-1Ca (x=1.0, 1.5, 2.0, 3.0) magnesium alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 25, pp. 721–731, 2015.
- [26] X. U. Hong, Z. Xin, Z. Kui, S. Yang & R. Jiping, "Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34, pp. 315, 2016.
- [27] Y. Z. Du, X. G. Qiao, M. Y. Zheng, D. B. Wang, K. Wua, & I. S. Golovin, "Effect of microalloying with Ca on the microstructure and mechanical properties of Mg-6 mass%Zn alloys", *Materials and Design*, Vol. 98, pp. 285–293, 2016.
- [15] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, & Y. Bian, "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 626-640, 2010.
- [16] X. Zhigang, C. Smith, S. Chen & J. Sankar, "Development and microstructural characterization of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, Vol. 176B, pp. 1660-1665, 2011.
- [17] H. Hendra, "Biodegradable metals: From concept to application", Springer, 2012.
- [18] H. Jafari, F. Rahimi & Z. Sheikhsofla, "In vitro corrosion behavior of Mg-5Zn alloy containing low Y contents", *Materials and Corrosion*, Vol. 67, pp. 396-405, 2016.
- [19] L. Nan & Y. Zheng, "Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 29, pp. 489-502, 2013.
- [20] S. Eslami Harandi, M. H. Idris & H. Jafari, "Effect of forging process on microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-1Ca alloy", *Material and design*, Vol. 32, pp. 2596-2603, 2011.
- [21] Q. Fengxiang, G. Xie, Z. Dan, S. Zhu & I. Seki, "Corrosion behavior and mechanical properties of Mg-Zn-Ca amorphous alloys", *Intermetallics*, Vol. 42, pp. 9-13, 2013.
- [22] L. B. Tong, M. Y. Zheng, S. W. Xu, X. S. Hu, K. Wu, S. Kamado, G. J. Wang & X. Y. Lv, "Room temperature compressive deformation behavior of Mg-Zn-Ca alloy processed by equal channel angular pressing", *Material Science and Engineering*, Vol. 528A, pp. 672-679, 2010.
- [23] Z. Baoping, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang & L. Geng, "Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions", *Materials Science and Engineering*, Vol. 31C, pp. 1667-1673, 2011.

۶- پی نوشت

- [1] Magnesium
 [2] Aluminum
 [3] Zinc
 [4] Manganese
 [5] Calcium
 [6] Yttrium
 [7] Zirconium
 [8] Rare Earth Elements
 [9] Iron
 [10] Nickel
 [11] Copper
 [12] Cobalt
 [13] Cadmium
 [14] Tin
 [15] Cerium
 [16] Lutetium
 [17] Neodymium
 [18] praseodymium
 [19] Simulated body fluid
 [20] Titanium
 [21] Chromium-Cobalt
 [22] Argon
 [23] Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
 [24] X-ray diffraction
 [25] scanning electron microscopy
 [26] Saturated calomel electrode
 [27] Hong