

بررسی تأثیر سرعت سرد شدن بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca در محیط شبیه سازی شده بدن

سعیده نقدعلی^۱، حسن جعفری^{۲*}

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران
 - ۲- دانشیار، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد و فناوری های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران
- *عهده دار مکاتبات: jafari_h@yahoo.com
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۲)

چکیده: در پژوهش حاضر به بررسی تأثیر سرعت سرد شدن بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca پرداخته شده است. مطالعه ریزساختار توسط میکروسکوپ های نوری و الکترونی روبشی و همچنین پراش اشعه ایکس نشان داد که ریزساختار زمینه آلیاژ، متشکل از دانه های α -Mg، و رسوبات Mg_3YZn_6 و $Ca_2Mg_6Zn_3$ با مورفولوژی لایه ای که اغلب در مرز دانه ها تجمع یافته اند، تشکیل شده اند. بعلاوه تصاویر بدست آمده از ریزساختار نشان دادند که با افزایش سرعت سرد شدن، پیوستگی رسوبات در مرز دانه ها و مناطق بین دندریتی افزایش می یابد. آزمایش ها پولاتریزیون و غوطه وری نیز نشان دادند که همواره افزایش سرعت سرد شدن، باعث بهبود خواص خوردگی نخواهد شد و به نظر می رسد مقدار بهینه ای در سرعت سرد شدن وجود دارد که در آن، سرعت خوردگی کمینه خود را دارد.

واژه های کلیدی:

آلیاژ منیزیم، بیومواد، زیست تخریب پذیر، سرعت سرد شدن، رفتار خوردگی.

۱- مقدمه

منیزیم چهارمین کاتیون فراوان در بدن انسان است و در بیشتر متابولیسم ها و مکانیزم های بیولوژیکی بدن شرکت دارد [۴]. پتانسیل الکتروشیمیایی منیزیم ۲/۳۷ V- است، که سبب رخ دادن اکسیداسیون شدید در این فلز می گردد. ویژگی مقاومت به خوردگی پایین آن خصوصاً در محیط های الکترولیتی آبی [۵] به عنوان یک خصوصیت زمینه ساز برای کاربردهای بیوماده ای، مناسب است. خوردگی کاشتنی های پایه منیزیم در بافت زنده شامل تشکیل اکسیدی غیرسمی و محلول است که بدون هیچ آسیبی از طریق ادرار دفع می شود. بعلاوه به دلیل نقش اساسی و حضور منیزیم در بافت استخوان، این عنصر ممکن است به طور طبیعی اثرات تحریک کننده ای در رشد بافت استخوان جدید

گسترش آلیاژهای منیزیم برای کاربردهای بیومواد، اخیراً موضوع بیشتر پژوهش های علمی قرار گرفته است. منیزیم و آلیاژهای آن از جمله مواد جدید در تولید بیومواد زیست تخریب پذیر تلقی می شوند و توسعه آن ها امکانات بیشتری را برای کاشتنی ها در کاربردهای بدون تحمل بار از جمله استنت ها [۱]. پیچ و میخ های داخلی [۲-۳] زیست تجزیه پذیر فراهم کرده است. مزایای اصلی این بیومواد خواص مکانیکی خوب و زیست سازگاری مناسب، چگالی پایین ($1.74g/cm^3$) و ضریب کشسانی ۴۱-۴۵ GPa که نسبت به سایر بیومواد فلزی از جمله آلیاژهای تیتانیوم (۱۱۰-۱۱۷ GPa) و فولادهای زنگ نزن (۲۰۵-۲۱۰ GPa) به ضریب کشسانی استخوان طبیعی (۲۰-۳ GPa) نزدیک تر است.

طبیعی در بافت‌های بدن یافت می‌شود و استفاده از این عنصر به همراه منیزیم در بدن هیچ‌گونه مشکل ایمنی به همراه ندارد [۱۸]. بنابراین برای کاربردهای زیست‌پزشکی و بخصوص تولید کاشتنی‌ها، گزینه مناسبی است. کلسیم نیز به عنوان ماده اصلی در رشد بافت‌های استخوانی تلقی می‌شود و حضور آن در بدن در حد مجاز الزامی است [۱۹]. هم‌چنین آزاد شدن یون‌های کلسیم در بدن، سبب ترمیم بهتر بافت استخوان می‌شود. کلسیم چگالی $(1/55 \text{ g/cm}^3)$ کمی دارد که حضور آن در آلیاژ منیزیم باعث کاهش چگالی می‌شود.

در سال‌های اخیر استفاده از عناصر نادر خاکی به دلیل افزایش خواص مکانیکی و بهبود مقاومت به خوردگی در آلیاژهای بیومواد منیزیمی رایج شده است. به عنوان مثال، ایتیریم که دارای پتانسیل شیمیایی $(-2/377)$ نزدیک به منیزیم است، می‌تواند باعث بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم از طریق کاهش حملات ناشی از کوپل‌های گالوانیک شود. به علاوه در بین سیستم‌های آلیاژی، آلیاژهای پایه منیزیم-ایتیریم معمولاً بالاترین استحکام و بهترین تغییر طول را نشان می‌دهند [۲۰]. از طرفی آلیاژهای منیزیم اغلب دارای اندازه دانه و کسر حجمی متفاوتی از فازهای ثانویه هستند و رفتار خوردگی این آلیاژها به طور چشمگیری به این دو فاکتور وابسته است. مطالعاتی که تاکنون انجام شده است یا تنها به رابطه اندازه دانه و سرعت خوردگی و یا فقط به تاثیر فازهای ثانویه بر سرعت خوردگی پرداخته شده است. با مروری بر منابع و گزارشات به چاپ رسیده می‌توان دریافت که مطالعات اندکی در خصوص تأثیر توأم فازهای ثانویه و اندازه دانه در آلیاژهای منیزیم صورت گرفته است. بنابراین در این تحقیق، تاثیر سرعت سرد شدن بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca در محیط شبیه‌ساز بدن^۱ (SBF) مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- ساخت آلیاژ

برای ساخت آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca از شمش‌های با خلوص بالای منیزیم (۹۹/۹٪)، روی (۹۹/۹٪)، کلسیم (۹۹/۹٪) و

داشته باشد [۶]. با وجود آنکه آلیاژهای منیزیم مزایای زیادی دارند اما امروزه اثبات شده است که منیزیم خالص نمی‌تواند گزینه مناسبی برای تولید کاشتنی‌های زیست تخریب‌پذیر باشد. منیزیم خالص، خواص مکانیکی ضعیفی دارد. استحکام تسلیم، استحکام کششی و ازدیاد طول منیزیم خالص در مقایسه با سایر بیومواد فلزی کمتر است. افزون بر این، پتانسیل منفی منیزیم سبب نرخ خوردگی بالای آن در محیط بدن می‌شود. عوارض نامطلوب منیزیم خالص، خوردگی بسیار سریع آن در محدوده $\text{pH } 6-7$ و محیط‌های با کلرید بالا [۷] در سیستم‌های فیزیولوژیکی، کاهش یکپارچگی و سست شدن قبل از ترمیم کافی بافت و سرعت بسیار بالای تولید گاز هیدروژن در فرایند خوردگی نسبت به سرعت توزیع آن بوسیله بافت میزبان است. بنابراین به منظور غلبه بر مشکلات فوق آلیاژهای پایه منیزیم مورد توجه قرار گرفته- اند [۸]. تاکنون عناصری از جمله آلومینیم [۹]، روی [۱۰]، منگنز [۱۱]، کلسیم [۱۲]، عناصر نادر خاکی [۱۳] و ... به منظور بهبود رفتار خوردگی به منیزیم افزوده شده‌اند. انتخاب عنصر آلیاژی در ساخت بیومواد باید طوری باشد که با بدن سازگاری داشته و هیچ‌گونه مسمومیتی ایجاد نکند. به عنوان مثال آلومینیم با وجود آنکه جزو متداول‌ترین عناصر در آلیاژسازی منیزیم محسوب می‌شود ولی در برخی مطالعات مشخص شده است که انباشتگی بیش از حد آن در بافت‌های مغز سبب بروز آلزایمر می‌گردد [۹]. هم‌چنین زیرکونیم با وجود آنکه به عنوان ریزدانه‌ساز به منیزیم افزوده می‌شود اما سبب سرطان سینه، حلق و کبد می‌شود [۱۴]. از اینرو انتخاب عنصر آلیاژی از جمله فاکتورهای اساسی در تولید بیومواد فلزی است.

روی [۱۰، ۱۴] و کلسیم [۱۲، ۱۵] از جمله عناصر اساسی در بدن هستند که در آلیاژسازی منیزیم نیز به کار می‌روند. روی، مقاومت خوردگی را افزایش می‌دهد، چرا که عناصر ناخالص و مضر همچون آهن و نیکل را که عامل خوردگی هستند، کاهش می‌دهد [۱۶]. روی در مقادیر کم، استحکام خوبی از تغییر محلول جامد ایجاد می‌کند. قابلیت ریخته‌گری منیزیم نیز در مقادیر بالای ۲ در صد روی بهبود می‌یابد [۱۷]. بعلاوه روی بطور

ایکس^۵ (EDS)، و همچنین پراش اشعه ایکس^۶ (XRD) مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲-۳-۳- مطالعات خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن
بررسی رفتار خوردگی آلیاژ ریخته‌گری شده به کمک آزمایش‌های پولاریزاسیون و غوطه‌ورسازی در محلول SBF انجام شد.

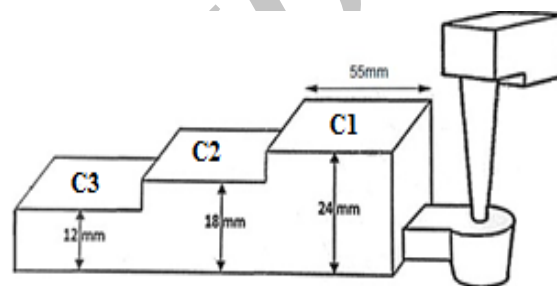
۲-۳-۱- آزمایش غوطه‌وری

آزمایش غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۱۴۴ ساعت طبق استاندارد ASTM-G31-72 انجام شد. بر طبق این استاندارد نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر از سه منطقه مختلف قالب آماده‌سازی شد و تا شماره ۲۵۰۰ سنباده زده شدند. نمونه‌ها پس از شستشو با الکل و آب مقطر به کمک جریان هوای گرم خشک شده و توزین شدند و در نهایت درون ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول SBF به مدت ۱۴۴ ساعت غوطه‌ور گشتند. برای انجام آزمایش در دمای ۳۷°C، تمامی نمونه‌های غوطه‌ور شده در داخل یک آون با دمای مذکور نگهداری شدند. به منظور بررسی تغییرات کاهش وزن، نمونه‌ها هر ۲۴ ساعت از محلول خارج شده و پس از شستشوی محصولات خوردگی و خشک کردن، مجدداً توزین شدند.

۲-۳-۲- آزمایش پولاریزاسیون

جهت دستیابی به اطلاعات تکمیلی از رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول SBF علاوه بر آزمون غوطه‌وری، آزمایش پولاریزاسیون نیز بر روی نمونه‌ها انجام شد. بدین منظور پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها (به عنوان الکترود کاری)^۷ درون سل مخصوص حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول شبیه‌سازی شده بدن در دمای ۳۷°C قرار داده شدند. الکترود Ag/AgCl به عنوان مرجع^۸ و الکترود پلاتین به عنوان شمارنده^۹ به مجموعه سل اضافه گردیدند. با تنظیم ولتاژ در محدوده ۰ تا ۳- ولت و سرعت اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه، آزمایش انجام شد. منحنی پولاریزاسیون (ولتاژ بر حسب لگاریتم

همچنین آمیزان Mg-30Y استفاده شد. برای ذوب مواد مذکور از کوره مقاومت الکتریکی (Azar furnaces, VM10L1200) و بوته فولاد ساده کربنی استفاده شد. دمای ذوب ۷۸۰°C تنظیم گردید. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون مذاب در تمامی مراحل ریخته‌گری، گاز آرگون به صورت مداوم به سطح مذاب دمیده می‌شد. ریخته‌گری در قالب پله‌ای (شکل ۱) از جنس فولاد ساده کربنی پیش گرم شده تا دمای ۴۲۰°C که دارای سه ضخامت متفاوت است انجام گرفت.



شکل (۱): شماتیک قالب مورد استفاده با سه پله با سرعت‌های سرمایش متفاوت

به منظور تعیین سرعت سرد شدن مذاب در هر یک از پله‌های قالب، ترموکوپل‌هایی از نوع k در قسمت مرکزی هر پله تعبیه شد و کاهش دمای هر یک از پله‌ها بر حسب زمان توسط یک ثبت کننده اطلاعات^۲ (Novin Shimyar, DL08) با دقت ۰/۱°C ثبت گردیدند. ترکیب شیمیایی آلیاژ ساخته شده نیز به روش زوج پلاسمای القایی^۳ (ICP-OES) تعیین گردید.

۲-۲- مطالعات ریزساختاری

به منظور بررسی ریزساختار آلیاژ ریخته‌گری شده، نمونه‌های مکعبی شکل با اندازه ۱ cm × ۱ cm × ۱ cm از منطقه مشابه هر پله در نمونه‌های ریخته شده، بریده شدند. سپس به کمک سنباده‌هایی از جنس SiC تا شماره ۵۰۰۰ سنباده زده و پولیش شدند و در نهایت به کمک محلول نایتال ۳٪ به مدت ۲۰ ثانیه اچ گردیدند. ریزساختار نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ نوری (OM, Carl Zeiss Jena)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM, Tescan) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو

نتیجه آنالیز ICP-OES آلیاژ ریخته شده در جدول (۱) آورده شده است. با نگاهی به مقادیر عناصر آلیاژی، می توان دریافت که آنالیز به دست آمده با آنالیز اسمی آلیاژ همخوانی داشته که بیانگر فرآیند صحیح ریخته گری و تهیه آلیاژ است.

چگالی جریان خوردگی) رسم و به کمک آن چگالی جریان پتانسیل و نرخ خوردگی بدست آمدند.

۳- نتایج و بحث

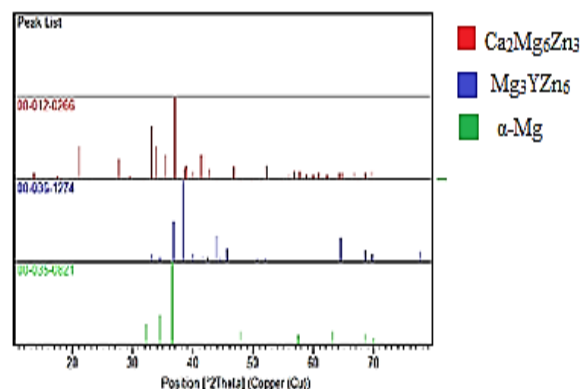
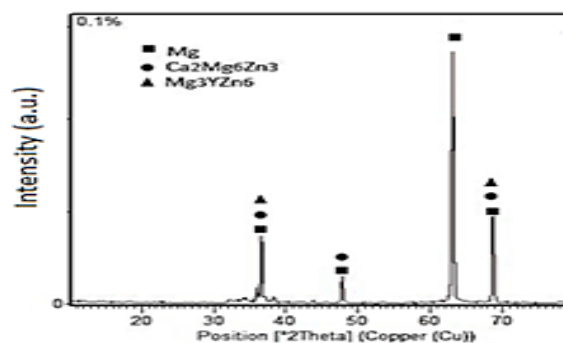
۳-۱- بررسی های ریزساختاری و فازی

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ (درصد وزنی)

عنصر	روی	ایتیریم	کلسیم	آلومینیم	مس	سیلیسیم	آهن
مقدار	۴/۷	۰/۷	۰/۰۷	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۸	<۰/۰۰۳	<۰/۰۰۳

در تشکیل فازهای بین فلزی فوق، نسبت های اتمی و وزنی Zn/Y و Zn/Ca بسیار حائز اهمیت هستند. اگر نسبت وزنی Zn/Y در محدوده ۶/۷-۵ باشد تنها فاز تشکیل شده حاوی عناصر روی و ایتیریم، فاز I خواهد بود. همچنین اگر نسبت اتمی Zn/Ca بزرگتر از ۱/۵ باشد تنها فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ در ساختار رسوب خواهد کرد. کوچک تر بودن نسبت اتمی فوق از مقدار ذکر شده به معنای حضور کلسیم مازاد بر مقدار تشکیل $Ca_2Mg_6Zn_3$ تلقی می گردد. در این موارد علاوه بر فاز فوق، فاز Mg_2Ca نیز در ساختار رسوب خواهد کرد [۹، ۲۱]. ضمناً لازم به توضیح است که تعداد کم تر و شدت ضعیف تر پیک های مربوط به فازهای ثانویه نسبت به زمینه را می توان به غالب بودن فاز زمینه نسبت داد. همانطور که شکل (۳-الف) نشان می دهد، ریزساختار آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-0.1Ca$ شامل زمینه $\alpha-Mg$ و ترکیبات رسوبی است که به دو رنگ تیره و روشن و به صورت شبکه ای پیوسته در مرزهای دانه و مناطق بین دندریتی قرار گرفته اند. برای تشخیص فازهایی که در شکل (۳) مشاهده می شوند، از EDS بهره جسته شد (شکل ۳-ب و پ).

پس از آنالیز طیف های خام بدست آمده از XRD به کمک نرم افزار X'pert plus، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به آلیاژ مذکور نامگذاری شد که به شکل (۲) به نمایش در آمده است. براساس ارزیابی های انجام شده، مشخص شد که در آلیاژ ریخته شده علاوه بر فاز زمینه $\alpha-Mg$ ، فازهایی از جمله I (Mg_3YZn_6) و $Ca_2Mg_6Zn_3$ تشکیل می شوند.



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از XRD

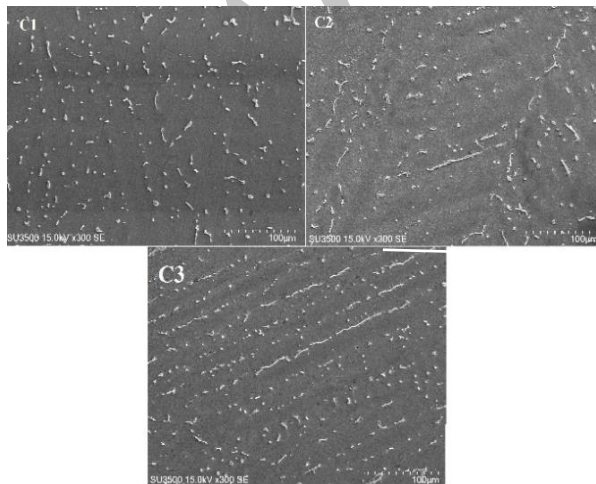
شدند. همانطور که تصاویر ریزساختاری نشان می‌دهند، با افزایش سرعت سرد کردن، پراکندگی و پیوستگی فازهای رسوبی از جمله یوتکتیک ($\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3 + \alpha\text{-Mg}$) در امتداد مرز دانه افزایش می‌یابد.

۳-۲- خواص خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca

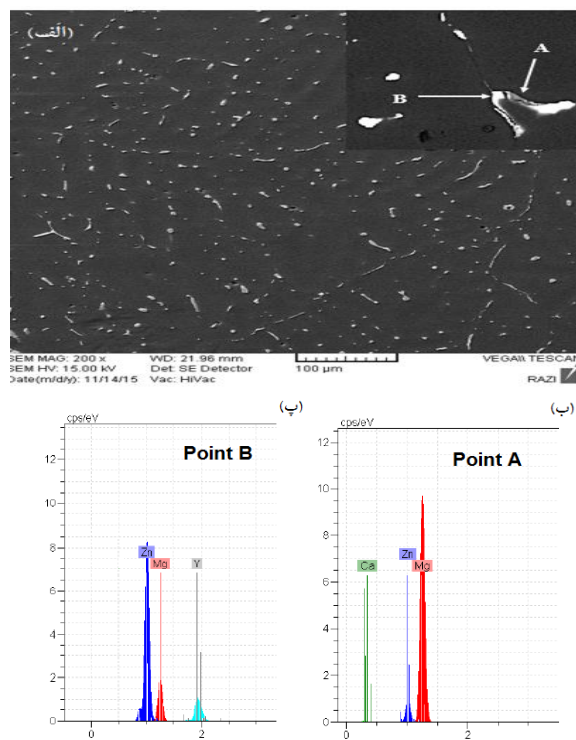
شکل ۵-الف و ب به ترتیب گراف‌های مربوط به آزمون‌های غوطه‌وری به مدت ۱۴۴ ساعت و الکتروشیمیایی پولاریزاسیون در محلول SBF را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از منحنی‌های پولاریزاسیون (جدول ۲)، می‌توان دریافت که چگالی جریان خوردگی آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca در سرعت‌های سرد شدن $0.5/5$ و $11/5$ به ترتیب برابر $29/50$ ، $14/81$ و $31/13$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌باشد. با داشتن چگالی جریان‌های خوردگی می‌توان با استفاده از رابطه (۱) به مقادیر سرعت خوردگی بر حسب دست یافت.

$$P_i = \frac{0.0032 \times i_{\text{corr}} \times (M.W)}{n \times d} \quad (1)$$

در این رابطه، P_i سرعت خوردگی، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی n ، $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ جرم مولکولی ماده خورده شده (g/mol) ، تعداد بار منتقل شده در حین فرایند خوردگی و d دانسیته فلز خورده شده (g/cm^3) هستند.



شکل (۴): ریزساختار آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca در سرعت‌های سرد شدن مختلف



شکل (۳): (الف): تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از ریزساختار آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca و (ب و پ): آنالیز EDS مربوط به مناطق

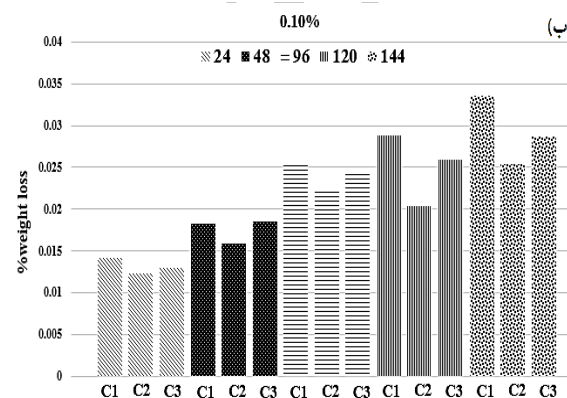
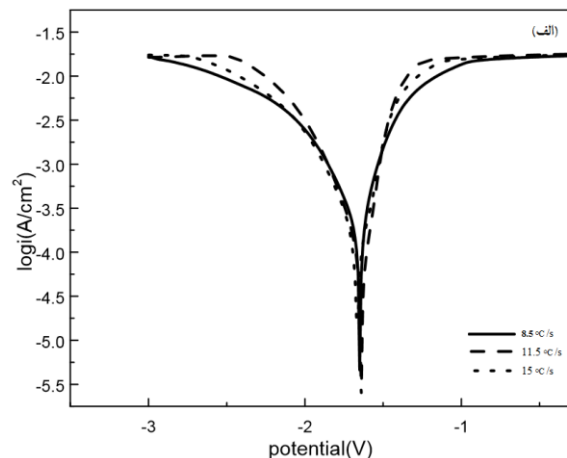
بر اساس بحث پیشین پیرامون نسبت روی به کلسیم و نتیجه XRD و نتایج EDS می‌توان اظهار داشت که ریزساختار آلیاژ از زمینه $\alpha\text{-Mg}$ و رسوبات Mg_3YZn_6 و $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ تشکیل شده است. با نگاهی دقیق‌تر به ساختار رسوبات موجود در ریزساختار می‌توان اظهار داشت که بخش اعظم رسوبات از ساختار لایه‌ای بسیار ظریفی برخوردارند.

لوی^{۱۰} و همکارانش [۲۲]، یکی از این ساختارهای لایه‌ای ظریف را مخلوط یوتکتیک $(\alpha\text{-Mg} + \text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3)\text{EUT}$ تشخیص دادند. ساختار لایه‌ای بعدی که در تصاویر SEM روشن‌تر دیده می‌شود مخلوط پریکتیک $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_3\text{YZn}_6$ است که محققین دیگری از جمله فرزادفر و همکارانش [۲۳] نیز حضور این فاز را تأیید کرده‌اند. شکل (۴) ریزساختار آلیاژ را در سرعت‌های سرد کردن مختلف نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از نرخ کاهش دمای ثبت شده، سرعت سرد شدن مذاب در هر یک از پله‌ها با ضخامت‌های ۱۸، ۲۴، ۱۲ میلی‌متر به ترتیب $0.5/5$ و $11/5$ $0.5/5$ $15^\circ\text{C}/\text{s}$ محاسبه

که نتایج این آزمایش نیز در توافق با نتایج آزمایش پولاریزاسیون می‌باشد.

همانطور که می‌دانید، اندازه دانه نقش برجسته‌ای را در دگرگونی ویژگی‌های مواد دارد و در فلزات پلی کریستال، مرز دانه و داخل دانه ویژگی‌های متفاوتی را ارائه می‌دهند. بنابراین افزایش کسر مرزدانه بر ویژگی‌های حساس آلیاژ نظیر استحکام تسلیم، هدایت الکتریکی، سرعت خوردگی و... تاثیر می‌گذارد. علاوه بر اندازه دانه، سایر ویژگی‌های ریزساختاری، مانند نقص در چیده شدن، نابعبایی‌ها، اندازه و توزیع فازهای ثانویه و همچنین نوع مرزدانه (دوقلویی، زاویه کم یا زاویه زیاد) بر خواص یک فلز پلی کریستال مؤثر است. بنابراین ریزدانه‌سازی ممکن است همواره خواص را بهتر کند، اما ممکن است اثرات سوء هم داشته باشد. مشاهده شده است که آلیاژی که در سرعت سرد شدن بالاتر منجمد شده است دارای پتانسیل خوردگی پایین‌تری است. پتانسیل خوردگی نتیجه واکنش الکتروشیمیایی در فصل مشترک بین نمونه و محلول SBF است [۲۴-۲۵]. پیش‌بینی می‌گردد که افزایش سرعت انجماد از ۸/۵ به ۱۱/۵ °C/S، حساسیت واکنش الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد. افزایش سرعت انجماد باعث افزایش حلالیت روی و کلسیم در زمینه α -Mg می‌شود که در تشکیل فیلم محافظی شامل عناصر روی و کلسیم روی سطح آلیاژ مفید است. بعلاوه، انجماد با سرعت بالا، همچنین باعث افزایش حلالیت برخی از عناصر ناخالصی مؤثر بر مقاومت خوردگی می‌شود که می‌تواند حساسیت به خوردگی را کاهش دهد.

اما به طور کلی پیشامدهای الکتروشیمیایی به فاکتورهای مختلفی وابسته است و همواره به مانند اندازه دانه در تمامی فلزات به طور مشابه اتفاق نمی‌افتد. خصوصاً در منیزیم و آلیاژهایش. علاوه بر اندازه دانه، فاکتورهای دیگری که بر سرعت خوردگی تأثیر می‌گذارد، باید برای پیش‌بینی بهتر رفتار خوردگی در نظر گرفته شوند. آلومینیم خالص تجاری، تیتانیوم و مس ریزدانه شده مقاومت به خوردگی بهتری را نسبت به نمونه‌های درشت‌دانه خود نشان می‌دهند. اما برخلاف انتظار، ریزدانه‌سازی مقاومت به خوردگی منیزیم خالص را در محلول خوردنده تضعیف می‌نماید. این نتیجه



شکل (۵): گراف‌های مربوط به: (الف): آزمایش پولاریزاسیون و (ب): آزمایش غوطه‌ورسازی

جدول (۲): پارامترهای استخراج شده از منحنی‌های پولاریزاسیون

سرعت سرد شدن		i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	P_i (mm/year)	V_{corr}
نماد	$^{\circ}C.S^{-1}$			
C1	۸/۵	۲۹/۵۰۵۸	۲/۹۶۴۴	-۱/۶۳۶۸
C2	۱۱/۵	۱۴/۷۹۷۹	۲/۰۳۴۸	-۱/۶۶
C3	۱۵	۳۱/۱۳۰۱	۲/۹۲۴۵	-۱/۵۸۵۷

با محاسبه سرعت خوردگی آلیاژ در سه سرعت ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۵ °C/s می‌توان نتیجه گرفت که سرعت خوردگی آلیاژ فوق در سرعت سرمایش ۱۱/۵ °C/s کمترین مقدار را دارد و یا به عبارت دیگر سرعت خوردگی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر بوده و مقاومت بیشتری در برابر خوردگی در محلول SBF دارد. با مقایسه نمودارهای مربوط به آزمایش‌های غوطه‌وری، مشاهده شد

۵- مراجع

- [1] R. Erbel, C. D. Mario, J. Bartunek, J. Bonnier, B. d. Bruyne, F. R. Eberli, et al., "Temporary scaffolding of coronary arteries with bio absorbable magnesium stents: a prospective, non-randomized multicenter trial", *Lancet*, Vol. 369, pp. 1869–1875, 2007.
- [2] E. Willbold, A. A. Kaya, R. A. Kaya, F. Beckmann, & F. Witte, "Corrosion of magnesium Alloy AZ31 screws is dependent on the implantation site", *Mater. Sci. Eng. B Adv. Funct. Solid-State Mater*, Vol. 176, pp. 1835–1840, 2011.
- [3] H. Waizy, J. M. Seitz, J. Reifenrath, A. Weizbauer, F. W. Bach, A. Meyer-Lindenberg, et al., "Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications", *J. Mater. Sci*, Vol. 48, pp. 39–50, 2013.
- [4] T. Okuma, "Magnesium and bone strength", ed: Elsevier, 2001.
- [5] ا. صیفوری، ش. 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 نهم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۴.
- [6] S. Virtanen, "Biodegradable Mg Alloys: Corrosion, Surface Modification, and Biocompatibility", in *Biomedical Applications*, ed: pp. 101-125, Springer, 2012,
- [7] م. پاکشیر، ر. مدحت و خ. مرشد بهیانی، "بررسی و مقایسه رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ91 ریختگی و تغییر فرم یافته به روش اکستروژن برشی ساده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هفتم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۲.
- [8] J. C. Gao, W. Sha, L. Y. Qiao & W. Yong, "Corrosion behavior of Mg and Mg-Zn alloys in simulated body fluid", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, pp. 588-592, 2008.
- [9] Y. Zong, G. Yuan, X. Zhang, L. Mao, J. Niu & W. Ding, "Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg-Nd-Zn-Zr alloys in Hank's

منفی باید به ویژگی‌های ریزساختاری و مکانیسم خوردگی منیزیم ریزدانه شده مرتبط باشد.

با توجه به مطالعات انجام گرفته توسط یانگ^{۱۱} و همکارانش [۲۶]، فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ فعالیت شیمیایی کمتری نسبت به زمینه منیزیمی دارد، بنابراین در کوپل گالوانیک تشکیل شده بین آنها، زمینه نقش آند و فاز رسوبی نقش کاتد را بازی خواهند کرد. پس در این شرایط پس از غوطه‌وری، فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ در ساختار باقی می‌ماند در حالیکه زمینه اطرافش خورده شده و تقریباً ناپدید می‌شود. بنابراین زمینه نمی‌تواند از فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ پشتیبانی کند و مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. بعلاوه همانطور که در بخش ریزساختاری هم نشان داده شد با افزایش سرعت سرد شدن پراکندگی و پیوستگی فاز یوتکتیک ($Ca_2Mg_6Zn_3 + \alpha-Mg$) در امتداد مرزدهانه‌های دانه افزایش می‌یابد که سبب افزایش سطح کاتد در کوپل گالوانیک تشکیل شده بین زمینه و فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ می‌شود. بنابراین سرعت خوردگی تشدید یافته و رفتار خوردگی تضعیف می‌گردد. لازم به ذکر است با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون پژوهش‌های مشابهی بر روی آلیاژهای بیومواد انجام نشده است به همین دلیل نتایج مشابهی در سایر آلیاژها برای بررسی و مقایسه موجود نمی‌باشد

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- با بررسی‌های میکروسکوپی مشخص شد که ریزساختار آلیاژ Mg-5Zn-1Y-0.1Ca از دانه‌های $\alpha-Mg$ (محلول جامد) که رسوبات $Ca_2Mg_6Zn_3$ و Mg_3YZn_6 که غالباً در مرزهای آن جا گرفته‌اند، تشکیل شده است. بخش اعظم رسوبات ناشی از استحاله یوتکتیک هستند و ساختارهایی لایه‌ای شکل دارند.
- ۲- افزایش سرعت سرد شدن از ۸/۵ به ۱۱/۵ °C/S مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد.
- ۳- افزایش سرعت سرد شدن از ۱۱/۵ به ۱۵ °C/S باعث پیوستگی بیشتر و ایجاد ساختار شبکه‌ای در رسوبات $Ca_2Mg_6Zn_3$ می‌شود. بنابراین سطح کاتد بیشتر شده و رفتار خوردگی تضعیف می‌گردد.

- International journal of environmental research and public health, Vol. 7, pp. 1342-1365, 2010.
- [19] J. Reifnath, A. Meyer-Lindenberg & D. Bormann, "Magnesium alloys as promising degradable implant materials in orthopaedic research: INTECH, Open Access Publisher, 2011.
- [20] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith & J. Sankar, "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.
- [21] پ. آ. جی، آلیاژهای سبک: متالورژی فلزات سبک: مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۹.
- [22] G. Levi, S. Avraham, A. Zilberov & M. Bamberger, "Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6 wt.% Ca-3.2 wt.% Zn alloy", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 523-530, 2006.
- [23] S. Farzadfar, M. Sanjari, I. H. Jung, E. Essadiqi & S. Yue, "Experimental and calculated phases in two as-cast and annealed Mg-Zn-Y alloys", *Materials Characterization*, Vol. 63, pp. 9-16, 2012.
- [24] M. B. Kannan & R. S. Raman, "In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid", *Biomaterials*, Vol. 29, pp. 2306-2314, 2008.
- [25] D.-s. Yin, E.-l. Zhang, and S.-y. Zeng, "Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, pp. 763-768, 2008.
- [26] H. Zhou, Y. Wang & Z. D. Liao, "Microstructure and Corrosion Mechanism of as-cast Mg-Zn-Mn-Ca in Hank", *Journal of Chongqing University*, Vol. 9, pp. 146-150, 2010.
- physiological solution", *Materials Science and Engineering*, Vol. 177B, pp. 395-401, 2012.
- [10] B. Zhang, L. Geng & Y. Wang, "Research on Mg-Zn-Ca alloy as degradable biomaterial", ed: INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [11] F. Rosalbino, S. De Negri, A. Saccone, E. Angelini & S. Delfino, "Bio-corrosion characterization of Mg-Zn-X (X= Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 21, pp. 1091-1098, 2010.
- [12] W. Zhang, M. Li, Q. Chen, W. Hu, W. Zhang & W. Xin, "Effects of Sr and Sn on microstructure and corrosion resistance of Mg-Zr-Ca magnesium alloy for biomedical applications", *Materials & Design*, Vol. 39, pp. 379-383, 2012.
- [13] L. Mao, G. Yuan, S. Wang, J. Niu, G. Wu & W. Ding, "A novel biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloy with uniform corrosion behavior in artificial plasma" *Materials Letters*, Vol. 88, pp. 1-4, 2012.
- [14] H. Jafari, F. Rahimi & Z. Sheikhsofla, "In vitro corrosion behavior of Mg- 5Zn alloy containing low Y contents", *Materials and Corrosion*, 2015.
- [15] Z. Xu, C. Smith, S. Chen & J. Sankar, "Development and microstructural characterizations of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, Vol. 176B, pp. 1660-1665, 2011.
- [16] A. Banerjee, "Process-Structure Relationships of Magnesium Alloys", *The University of Western Ontario*, 2013.
- [17] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, et al., "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", *Current opinion in solid state and materials science*, Vol. 12, pp. 63-72, 2008.

۶- پی نوشت

- [1] Simulated body fluid
[2] Data logger

- [18] L. M. Plum, L. Rink & H. Haase, "The essential toxin: impact of zinc on human health",

- [3] Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
- [4] Scanning electron microscope
- [5] Electron dispersive spectroscopy
- [6] X-ray diffraction
- [7] Working electrode
- [8] Reference electrode
- [9] Counter electrode
- [10] Levi
- [11] Yang

Archive of SID

Effect of Cooling Rate on Microstructure and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg-5Zn-1Y-0.1Ca Alloy in Simulated Body Fluid

Saeedeh Naghdali¹, Hassan jafari^{2*}

1- M.Sc. graduated, Materials Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University (SRTTU), Tehran, Iran

2- Associate professor, Materials Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University (SRTTU), Tehran, Iran

*Corresponding author: jafari_h@yahoo.com

Abstract

In the present study, the effect of cooling rate on microstructure and corrosion behavior of Mg-5Zn-1Y-0.1Ca biomedical alloy is investigated. Microstructure observations using optical and scanning electron microscopes as well as X-ray diffraction analysis showed that the alloy contains α -Mg as the matrix, and Mg₃YZn₆ and Ca₂Mg₆Zn₃ intermetallic precipitations, having lamellar morphology, which were formed mostly at the grain boundaries. Moreover, the microstructure disclosed that increasing cooling rate leads to the formation of more continuous precipitates at the grain boundaries as well as interdendritic regions. Results of polarization and immersion tests revealed that increasing the cooling rate does not always improve the corrosion properties, and it seems there is an optimal cooling rate causing corrosion rate to be minimum.

Keywords:

Magnesium Alloy, Biomaterial, Microstructure, Polarization, Immersion, Corrosion Behavior.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Saeedeh Naghdali, Hassan jafari, Effect of Cooling Rate on Microstructure and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg-5Zn-1Y-0.1Ca Alloy in Simulated Body Fluid, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(1), 97-106.