



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

مقاله پژوهشی:

بررسی خواص مکانیکی، خوردگی و ریزساختار نانو بیوکامپوزیت هیبریدی Mg/2 FA/0.3 GNPs(Wt%) تولید شده توسط ریخته‌گری دو مرحله‌ی همزن مکانیکی و بازذوب تحت فشار آرگون

مسعود خانی^۱، غلامرضا ابراهیمی^{۲*}، حمیدرضا عزت پور^۳

۱- دانشجوی دکتری، مهندس مواد، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

۲- استاد، مهندسی مواد، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

۳- استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۴- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه فناوری‌های نوین، سبزوار.

* نویسنده مکاتبه کننده: سبزواری، دانشگاه حکیم سبزواری، صندوق پستی: ۳۹۷، Email: Ebrahimi@hsu.ac.ir

چکیده:

دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۰۶

نانو بیوکامپوزیت هیبریدی با زمینه آلیاژ منیزیم (Mg-0.5Ca-0.8Mn (wt%)) تقویت شده با ۲ درصد وزنی نانو ذرات فلونور آپاتیت (FA) و ۰/۳ درصد وزنی نانو صفحات گرافن (GNPs) توسط فرآیند ریخته‌گری همزن مکانیکی تولید و به منظور از بین رفتن حفرات ناشی از ریخته‌گری تحت فرآیند جدید ریخته‌گری تحت فشار آرگون بازذوب شد. خواص مکانیکی از قبیل استحکام کششی توسط آزمایش کشش و خواص خوردگی توسط آزمایش الکتروشیمیایی، امپدانس و آزادسازی هیدروژن در محلول شبیه‌سازی محیط بدن مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات ریزساختاری شامل پراکنش ذرات تقویت کننده و اندازه‌ی دانه‌ها با کمک میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترون روبشی مطالعه شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که استحکام کششی نهایی کامپوزیت ۲۷ درصد بیشتر از آلیاژ پایه است و جریان خوردگی کامپوزیت ۶۰ درصد کاهش نسبت به آلیاژ پایه یافته است. بررسی‌های ریزساختاری بیانگر کاهش اندازه دانه کامپوزیت (۱۷۵ μm) نسبت به آلیاژ پایه (۴۴۸ μm) است و تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی شکل‌گیری داربست گرافنی که دارای تاثیر مثبت در خواص مکانیکی و خوردگی است را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی:

نانوبیوکامپوزیت، کامپوزیت هیبریدی، فلونور آپاتیت، گرافن، خوردگی.

ارجاع به این مقاله:

مسعود خانی، غلامرضا ابراهیمی، حمیدرضا عزت پور، بررسی خواص مکانیکی، خوردگی و ریزساختار نانوبیوکامپوزیت هیبریدی Mg/2 FA/0.3 GNPs(Wt%) تولید شده توسط ریخته‌گری دو مرحله‌ی همزن مکانیکی و بازذوب تحت فشار آرگون پژوهش‌نامه ریخته‌گری، زمستان ۱۳۹۸، جلد ۳، شماره ۴، صفحات ۲۰۱-۲۱۶.

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22034/FRJ.2019.196562.1096

۱- مقدمه
اخیراً، آلیاژهای منیزیم پتانسیل مناسبی جهت تولید ایمپلنت‌های زیست‌تخریب‌پذیر با قابلیت جذب در بدن از خود نشان داده‌اند [۱-۲]. آلیاژهای منیزیم با دارا بودن خواصی از قبیل زیست‌تخریب‌پذیری، عدم تولید محصولات سمی در درون بدن انسان، استحکام مکانیکی مناسب، چگالی (۱/۷۴gr/cm³) نزدیک به استخوان انسان

و مدول یانگ (۴۴ GPa) قابل مقایسه با مغز استخوان انسان (۱۷ GPa) که موجب به حداقل رساندن تنش‌های غلافی می‌شود به‌عنوان گزینه مناسب جهت تولید ایمپلنت به حساب می‌آیند [۳]. با این وجود، محدودیت این مواد پایین بودن استحکام و مقاومت به خوردگی است. پایین بودن مقاومت به خوردگی از یک سو با افزایش سرعت خوردگی موجب کاهش استحکام ایمپلنت

تراپاسکال برابر 10^{12} Pa است) و استحکام شکست ذاتی 125 GPa دارای خواص مکانیکی بسیار مناسبی به منظور ذرات تقویت کننده است [۳۰ و ۲۹]. در مطالعه‌ای که توسط راشاد [۳۱] صورت گرفت گرافن به ازای مقادیر بسیار کمتر خواص استحکام بخشی منحصر به فردی در مقایسه با تقویت کننده‌های پلیمری و سرامیکی دیگر از خود نشان داده است. سلوام و همکارانش [۳۲] معتقدند گرافن موجب بهبود خواص مقاومت به خوردگی زمینه منیزیمی شده است. گزارش‌ها [۳۳، ۳۴] نشان می‌دهد گرافن اکسید می‌تواند قابلیت شکل‌گیری هیدروکسی آپاتیت را در محلول SBF افزایش دهد.

فرآیندهای مختلفی مانند متالورژی پودر [۳۱، ۲۹] و ریخته‌گری همزن مکانیکی [۳۷-۳۵] به منظور تولید کامپوزیت‌های زمینه منیزیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تولید کامپوزیت توسط فرآیند همزن مکانیکی دارای نقایصی مانند حفره و تخلخل هست که به منظور از بین بردن این نواقص در طی انجماد مذاب فشاری نزدیک به 100 MPa توسط سنبه فولادی به نمونه‌ی ریخته شده اعمال می‌شود [۳۷-۳۵]. در حالی که در این پژوهش برای از بین بردن نواقص از فشاری به میزان 6 bar (0.6 MPa) استفاده شد که بسیار کمتر از فشار استفاده شده توسط دیگر محققین است. تفاوت دیگر این روش با روش‌های استفاده شده در مطالعات سایر محققین، استفاده از فشار گاز آرگون به جای سنبه است که بر روی مذاب اعمال شده و تا پایان انجماد ادامه می‌یابد. با این وجود، بررسی تأثیر همزمان گرافن و فلئور آپاتیت بر افزایش خواص استحکامی و خوردگی منیزیم تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. بنابراین، تولید و آنالیز رفتار زیست تخریب پذیری و خواص مکانیکی نانوبیوکامپوزیت هیبریدی $Mg(0.8Mn+0.5Ca)/2FA/0.3GNPs$ (wt.%) به منظور کاربرد پزشکی در پژوهش حاضر مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

از شمش منیزیم خالص، پولک منگنز و همچنین کلسیم خالص برای تولید آلیاژ استفاده شده است. ذرات تقویت کننده شامل FA با اندازه‌ی 70 nm و GNPs با اندازه‌ی $18-2$ nm و تعداد 32 لایه و طول $12-4$ μ m به

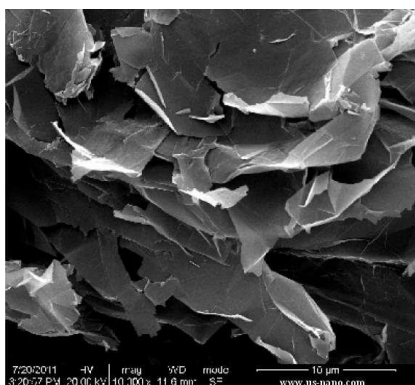
پیش از ترمیم آسیب‌های استخوانی شده که ممکن است ایمپلنت پیش از ترمیم کامل استخوان دچار شکست و یا تغییر فرم شود و از سوی دیگر موجب افزایش میزان هیدروژن آزاد شده می‌شود که این موضوع موجب قلیایی شدن درون بدن می‌شود [۷-۴]. زمان مورد نیاز برای حضور ایمپلنت به منظور ترمیم استخوان در حدود 12 هفته است در حالی که ایمپلنت‌های منیزیمی تنها 8 هفته پایداری مکانیکی از خود نشان می‌دهند [۹-۸]. روش‌های مختلفی برای فائق آمدن بر این محدودیت‌ها پیشنهاد می‌شود. اول، تولید آلیاژهای جدید پایه منیزیمی با عناصری که در داخل بدن سم تولید نکنند مانند Ca [۱۰، ۱۱]، Mn [۱۲] و Zr [۱۳]. دوم، ایجاد پوشش‌های سطحی زیست فعال شامل کلسیم-فسفر [۱۴، ۱۵] Si و ترکیبات هیدروکسی آپاتیت [۱۶]. سوم، استفاده از فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید که با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها موجب افزایش استحکام و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند [۱۷]. چهارم، تولید کامپوزیت‌های زمینه منیزیمی با کمک سرامیک و پلیمرهای زیست فعال [۱۸، ۱۹]. ترکیبات بیوسرامیکی کلسیم-فسفات مانند هیدروکسی آپاتیت [20] (HydroxyApatite, (HA))، تری کلسیم فسفات [۲۱] و فلئور آپاتیت [۲۲] به منظور تولید بیوکامپوزیت‌های زمینه منیزیمی به دلیل بیولوژیک فوق العاده، زیست سازگاری و خواص استخوان‌سازی مورد استقبال قرار گرفته‌اند. در این گروه هیدروکسی آپاتیت و فلئور آپاتیت به دلیل داشتن ترکیبی مشابه با استخوان انسان به عنوان یک ماده‌ی معدنی بزرگ در بافت سخت پستانداران مطرح است. فلئور آپاتیت (FA) در واقع ترکیبی مشابه با HA است که در آن یون فلئور قرار گرفته است. آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که نانو ذرات FA می‌توانند موجب کاهش تجزیه و بهبود چسبندگی سلولی ذرات HA و بهبود چشم‌گیری در فعالیت فسفات‌ها شوند [۲۳-۲۴]. بنابراین نانو ذرات فلئور آپاتیت می‌توانند سطح حداقلی از فلوراید را برای شکل‌گیری استخوان مهیا سازند [۲۵]. تحقیقات نشان می‌دهد استفاده از ذرات تقویت کننده ثانویه شامل بیوسرامیک‌ها و بیوپلیمرها در کنار ذرات تقویت کننده‌ی HA علاوه بر، بهبود چسبندگی ذرات هیدروکسی آپاتیت به استخوان نسبت به آلیاژ پایه موجب پراکنش بهتر HA در داخل زمینه آلیاژ می‌گردد [۲۸-۲۶]. گرافن با داشتن مدول الاستیک نزدیک به 1 TPa (یک

ماشین‌کاری حذف گردد و سپس تراشه‌ها از حمام استون خارج و توسط آب مقطر به‌طور کامل شستشو داده شدند و پس از آن خشک شدند. تراشه‌ها پس از آن به محلول آبی حاوی ۰/۰۵ گرم پلی وینیل الکل (PVA) افزوده شد و به مدت ۱ ساعت توسط همزن مکانیکی مخلوط شدند سپس تحت دمای ۴۰°C قرار گرفت تا آب موجود در سوسپانسیون خشک شود در نتیجه تراشه منیزیمی اصلاح شده با پلی وینیل الکل حاصل شد. پس از آن تراشه‌های منیزیمی اصلاح شده به محلول حاصل از اختلاط گرافن و فلئور آپاتیت افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت و در نهایت سوسپانسیون به وجود آمده توسط همزن مکانیکی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه اختلاط یافت و هم‌زمان توسط گرمکن برقی در دمای ۴۰°C قرار گرفت تا آب موجود به‌طور کامل حذف شود پس از آن تراشه‌های منیزیمی پوشش داده شده با گرافن و فلئور آپاتیت به دست آمد. به‌منظور جلوگیری از اکسیداسیون تراشه‌های منیزیمی در محلول آبی دمای ۴۰°C انتخاب شد. مقادیر اعلام شده در بخش ۲-۲ به ازای تولید شمش ۳۰۰ گرمی است.

ترتیب تولید شده توسط فرآیند آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای در دانشگاه اصفهان و خریداری شده از شرکت Research Nanomaterial Co Ltd (USA) است. تراشه‌های منیزیمی توسط ماشین‌کاری شمش آلیاژ زمینه‌ی ریخته‌گری شده به دست آمد (شکل ۱).

۲-۲- پیش پراکنش

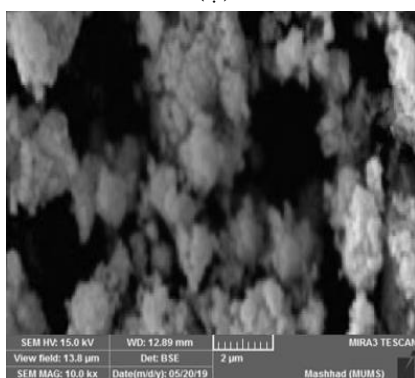
به‌منظور پراکنش بهتر و مؤثر نانو ذرات تقویت‌کننده در زمینه آلیاژ منیزیم از فرآیند چندمرحله‌ای استفاده شد. مرحله اول پیش پراکنش ذرات تقویت‌کننده بر سطح تراشه‌های منیزیمی بود (شکل ۲). برای این منظور، ابتدا دو محلول آبی به ترتیب شامل یک گرم گرافن و شش گرم فلئور آپاتیت با ۱/۰۵ گرم سورفکتانت آنیونی سدیم دو سیل سولفات (Sodium Dodecyl Sulphate) SDS توسط همزن مکانیکی آماده و پس از اختلاط درون حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه و قدرت w60 قرار گرفت. به‌منظور جلوگیری از تأثیر SDS روی ریزساختار کامپوزیت مقدار SDS بسیار جزئی مورد استفاده شد. ۷۰ گرم تراشه منیزیمی به مدت ۱۰ دقیقه در حمام استون شستشو داده شد تا ناخالصی و چربی‌های احتمالی ناشی از



(ب)



(ف)

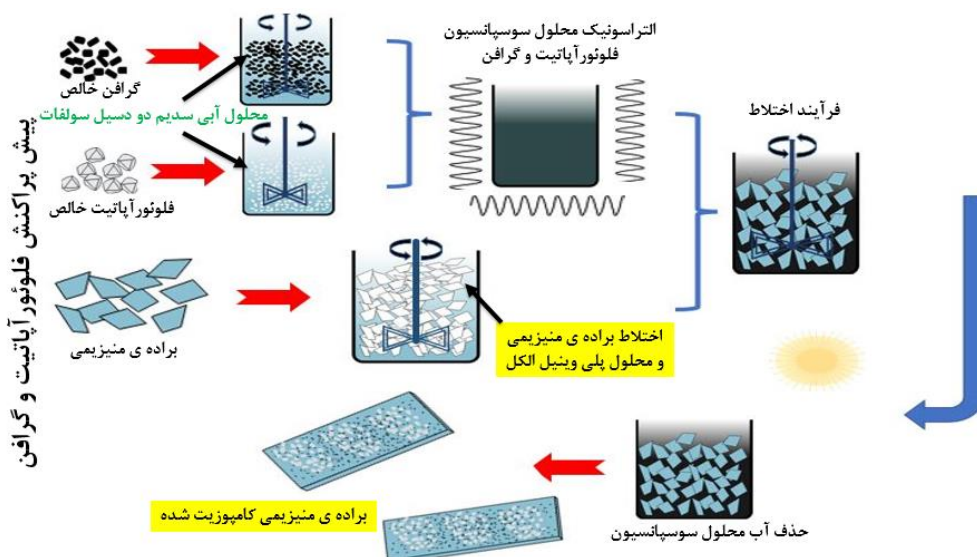


(د)



(ج)

شکل ۱- تصاویر: (الف) پولک منگنز، (ب) گرافن، (ج) فلئور آپاتیت، (د) تراشه‌های تراشکاری منیزیمی



شکل ۲- شماتیک مراحل پیش پراکنش ذرات تقویت کننده بر روی تراشه های منیزی به منظور تولید نانو کامپوزیت

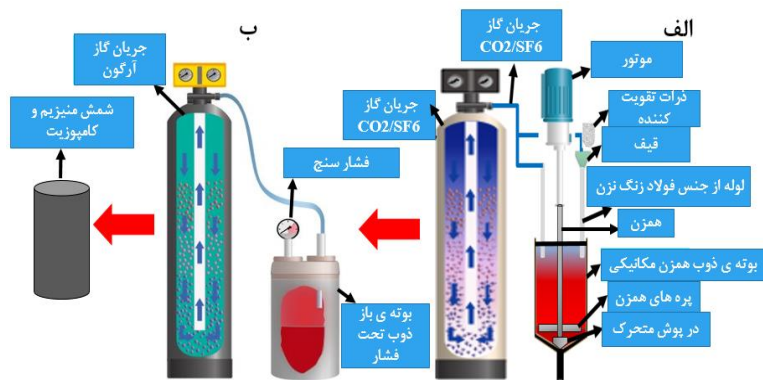
دقیقه در این فشار نگه داشته شد تا حفرات به وجود آمده در مرحله ریخته گری حذف شود. سپس محفظه‌ی تحت فشار از کوره خارج و روی سیستم آب گرد قرار داده شد تا دما کاهش یابد (شکل ۳). شکل (۴)، تصویر نمونه‌های تولید قبل و بعد از فرآیند باز ذوب تحت فشار آرگون را نشان می‌دهد. شمش‌های حاصله به قطر ۵۰mm و ارتفاع ۸۰mm برای همگن سازی تحت اتمسفر آرگون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۵۰°C نگهداری و سپس در آب کوئنچ شد.

۲-۴- بررسی تغییرات ریزساختاری و خواص مکانیکی

به منظور بررسی ریزساختار آلیاژ پایه و کامپوزیت نمونه‌های تولید شده در جهت طولی برش داده شد و سپس نمونه‌ها پولیش شد و پس از آن توسط محلول ۱/۵gr پیکریک اسید، ۲۵ml اتانول، ۵ml استیک اسید و ۱۰ml آب مقطر به مدت ۱۰-۵s، حکاکی شد. سپس به کمک میکروسکوپ نوری المپیوس (OM, Olympus) و میکروسکوپ الکترون روبشی (FESEM, MIRA3 TESCAN) مجهز به طیف سنجی پراکنده انرژی (EDS)، ریزساختار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. تصاویر ریزساختار نوری توسط استاندارد ASTM E112-96 به روش تقاطع خطی اندازه گیری شد. آزمایش کشش (مطابق استاندارد ASTM E8) با نرخ کرنش $0.01s^{-1}$ توسط دستگاه یونیورسال Zwick/Roell Z250 به منظور بررسی خواص مکانیکی انجام شد.

۲-۳- تولید آلیاژ و کامپوزیت

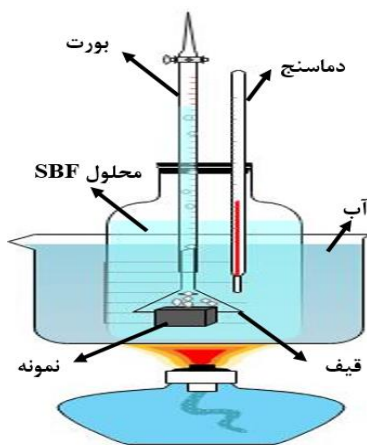
به منظور تولید آلیاژ تکه‌های منیزیم به همراه عناصر آلیاژی منگنز و کلسیم در داخل محفظه‌ی سیستم هم‌زن مکانیکی قرار داده شد و کوره در دمای ۷۵۰°C تنظیم شد. پس از ذوب شدن هم‌زن مکانیکی با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه تحت گاز آرگون، مذاب را هم زده شد و سپس به منظور تولید کامپوزیت دمای کوره به ۶۲۰°C کاهش یافته و تراشه‌های آماده سازی شده از مرحله قبل به صورت مرحله به مرحله به منظور پراکنش بهتر ذرات تقویت کننده توسط لوله از جنس فولاد زنگ نزن با قطر داخلی ۱۵mm به داخل مذاب نیمه جامد در حال هم زدن اضافه شد و پس از آن دما مجدداً تا ۷۵۰°C افزایش و باریزی انجام شد و شمش مورد نظر خارج شد. به دلیل انتقال تراشه‌ها در حین هم زدن به داخل مذاب و همچنین تبخیر پلی وینیل الکل (PVA) موجود بر روی تراشه‌ها (پلی وینیل الکل در دمای ۶۰۰°C گاز تولید می‌کند) حفرات گازی بزرگی در داخل شمش ایجاد شد. به منظور حذف این حفرات گازی در ادامه شمش کامپوزیت به محفظه‌ی ریخته گری تحت فشار آرگون انتقال داده شد و کوره در دمای ۷۵۰°C تنظیم شد. پس از ذوب شدن کامپوزیت فشار آرگون داخل محفظه ۱ تا ۶ بار به صورت مرحله به مرحله افزایش یافت به صورتی که در هر مرحله فشار ۱ بار افزایش و به مدت ۳ دقیقه به آن زمان داده شد. پس از افزایش فشار داخل محفظه به ۶ بار به مدت ۵



شکل ۳- شماتیک مراحل ریخته‌گری: (الف) همزن مکانیکی، (ب) باز ذوب تحت فشار آرگون



شکل ۴- تصاویر سطح نمونه‌ها، (الف) قبل از ریخته‌گری تحت فشار و (ب) بعد از ریخته‌گری تحت فشار



شکل ۵- شماتیک سیستم آزمایش آزادسازی هیدروژن

۲-۵- آزمایش خوردگی

رفتار خوردگی توسط آزمایش‌های الکتروشیمیایی و آزادسازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات الکتروکود (Ivium-n-stat) با سیستم سه الکتروود شامل الکتروود کاری، الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ و الکتروود شمارنده از جنس پلاتینیم بر روی نمونه‌های که سطح تماس با SBF، $10 \times 10 \text{ mm}^2$ داشته در دمای 37°C انجام شد. به این منظور پیش از آزمایش پولاریزاسیون (PDP) به مدت ۱۸۰۰ ثانیه در پتانسیل مدارباز (OCP) قرار داده شد تا به پایداری نسبی دست یابد پتانسیل الکتروود از -250 mV برای پتانسیل مدارباز تا 250 mV برای الکتروود مرجع در نرخ اسکن 1 mV/s اندازه‌گیری شد. آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده‌ی فرکانس 10 mHz - 100 kHz با دامنه تناوب 20 mV انجام گرفت. در آزمایش آزادسازی هیدروژن با قرار دادن نمونه سنباده کاری شده تا سنباده‌ی 5000 با ابعاد $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ درون محیط حاوی محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) به مدت ۱۶۸ ساعت و در دمای $37 \pm 1^\circ\text{C}$ و میزان هیدروژن آزاد شده مطابق شکل (۵)، ثبت شد.

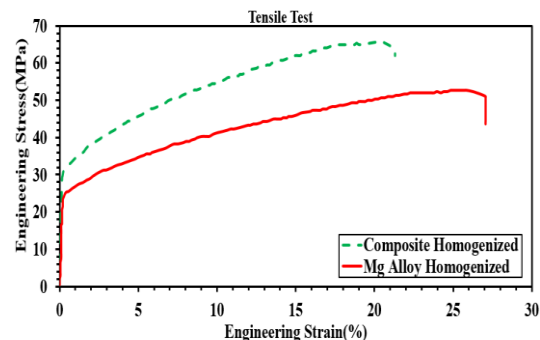
۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص مکانیکی

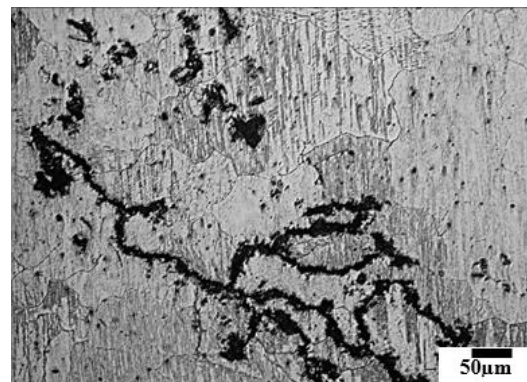
شکل (۶)، نتایج حاصله از آزمایش کشش کامپوزیت و آلیاژ پایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام کششی نهایی آلیاژ زمینه و کامپوزیت به ترتیب 51 و 66 MPa است که تقریباً افزایش 27 درصد استحکام کششی نهایی کامپوزیت نسبت به آلیاژ زمینه را نشان می‌دهد. علت این امر را می‌توان به حضور ذرات تقویت‌کننده نسبت داد. به عبارت دیگر، استحکام نانو-کامپوزیت‌ها ناشی از استحکام‌بخشی مستقیم و غیرمستقیم است که تأثیر استحکام‌بخشی مستقیم آن‌ها به خاطر

شامل کاهش اندازه‌ی دانه کامپوزیت نسبت به آلیاژ زمینه و وجود دوقلوهای فراوان در ریزساختار کامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه قابل مشاهده است. اندازه متوسط دانه‌های آلیاژ پایه $448/28 \mu\text{m}$ و اندازه متوسط دانه‌های کامپوزیت $175/144 \mu\text{m}$ است که کاهش اندازه‌ی دانه ممکن است به دو دلیل رخ داده باشد: ۱- ذرات تقویت‌کننده به‌عنوان جوانه‌زا عمل کرده و ۲- اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین گرافن $2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [۳۹]، فلئوئر آپاتیت $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [۴۰] و آلیاژ منیزیم زمینه $26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [۴۱] (مقادیر ضریب انبساط حرارتی اعلام‌شده مقدار میانگین در دماهای مختلف است) سبب کاهش اندازه‌ی دانه‌ها می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه‌ی منیزیم سبب ایجاد تنش‌های داخلی می‌شود که این امر می‌تواند از طرفی موجب افزایش دانسیته‌ی نابجایی‌ها شده و در نتیجه جوانه‌زنی دانه‌های جدید و کاهش متوسط اندازه‌ی دانه‌ها شود و از طرفی به دلیل محدود بودن سیستم‌های لغزش در ساختارهای هگزگونال (منیزیم) موجب فعال شدن مکانیزم دوقلویی شود. با فعال شدن دوقلویی‌های بسیار زیاد و برخورد متقاطع دوقلویی‌های اولیه هسته‌ی دانه‌های جدید شکل می‌گیرد در ادامه با تجمع نابجایی‌ها عدم انطباق مرزهای کوچک زاویه افزایش یافته و تبدیل مرزهای بزرگ زاویه می‌شود و در نتیجه اندازه‌ی متوسط دانه‌ها کاهش یابد. تحقیقات [۴۳،۴۲] نشان می‌دهد که دوقلویی‌ها نقش مؤثری در ریزدانه‌سازی آلیاژهای زمینه منیزیمی ایفا می‌کنند.

شکل (۹) تصویری با بزرگ‌نمایی نزدیک به ۱۰ برابر بزرگ‌تر از شکل (۸-ب) است که در آن می‌توان شاهد ایجاد دوقلویی‌های متعدد شامل دوقلویی‌های آیل و دوقلویی‌های حاصل از تنش در ساختار نانوکامپوزیت بود. دوقلویی‌های آیل در طی رشد دانه‌ها با مکانیزم‌های متعددی شکل می‌گیرند [۴۴] انرژی محرکه شکل‌گیری دوقلویی‌ها کاهش انرژی سیستم است چراکه انرژی مرزهای دوقلویی کمتر از انرژی مرزهای بزرگ زاویه است و شکل‌گیری دوقلویی در هنگام رشد دانه‌ها در گوشه‌ی دانه‌ی در حال رشد موجب می‌شود که فصل مشترک دانه‌ی مجاور و مرز دوقلویی کمتر از انرژی آزاد فصل مشترک دانه با دانه‌ی مجاور خود باشد. به نظر می‌رسد که علت شکل‌گیری دوقلویی‌های حاصل از تنش در ساختار کامپوزیت نسبت به آلیاژ زمینه، حضور ذرات تقویت‌کننده است. دلیل این امر می‌تواند



شکل ۶- نمودار آزمایش کشش آلیاژ زمینه و نانو کامپوزیت



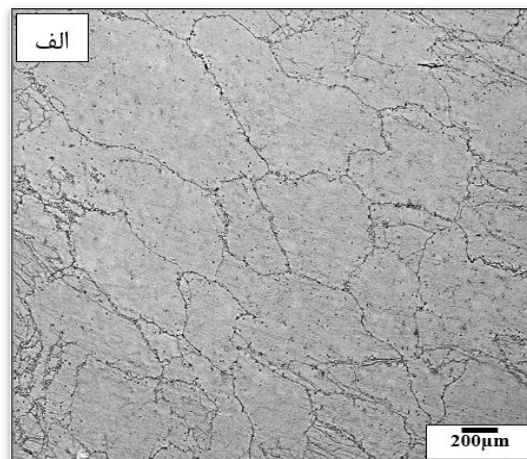
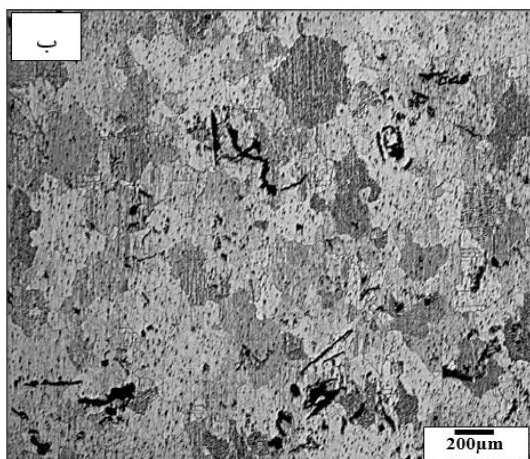
شکل ۷- تجمع ذرات تقویت‌کننده در مرز دانه‌های کامپوزیت

انتقال بار از زمینه به نانو ذرات و تأثیر استحکام‌بخشی غیرمستقیم شامل ریز شدن اندازه‌ی دانه‌ها، اختلاف ضریب انبساط حرارتی زمینه و ذرات تقویت‌کننده و مکانیزم اوروان که ناشی از ایجاد مانع توسط ذرات تقویت‌کننده در برابر حرکت نابجایی‌ها است. از طرفی ازدیاد طول نسبی از ۲۷ درصد برای آلیاژ پایه به ۲۱ درصد برای کامپوزیت کاهش یافته است (شکل ۶)، که علت این امر را می‌توان به: ۱- تجمع گرافن‌ها و فلئوئر آپاتیت‌ها، ۲- قرار گرفتن ذرات تقویت‌کننده بر روی مرز دانه‌ها نسبت داد (شکل ۷) به‌عبارت‌دیگر تجمع ذرات تقویت‌کننده سبب ایجاد حفره و نقص در ریزساختار شده و در نتیجه ازدیاد طول نسبی کاهش می‌یابد. نتایج حاصله در تطابق کامل با نتایج دیگر محققین است [۳۸،۲۲].

۲-۳- ریزساختار آلیاژ پایه و کامپوزیت

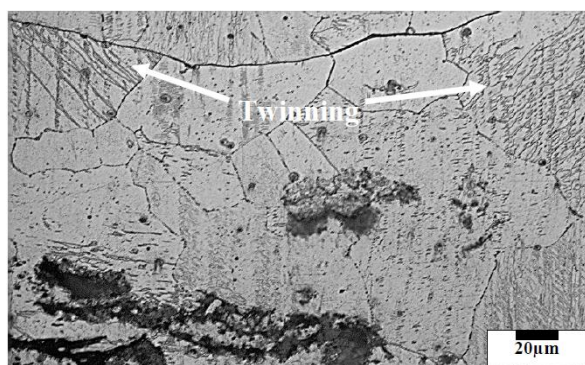
$\text{Mg-0.8Mn-0.5Ca/0.3GNP/2FA}(\text{wt.}\%)$

شکل (۸)، ریزساختار میکروسکوپ نوری کامپوزیت $\text{Mg-0.8Mn-0.5Ca/0.3GNP/2FA}(\text{Wt}\%)$ و آلیاژ پایه Mg-0.8Mn-0.5Ca را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود از مقایسه‌ی شکل (۸-الف) و (۸-ب)، دو نکته



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری از تغییرات اندازه‌ی دانه‌ها: الف) آلیاژ زمینه ب) نانو کامپوزیت

تقویت‌کننده میکرو ترک‌هایی به چشم می‌خورد که موجب کاهش داکتیلیتی کامپوزیت نسبت به آلیاژ زمینه می‌شود.



شکل ۹- دوقلویی‌ها در نانو کامپوزیت

اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه منیزیمی که موجب ایجاد تنش‌های داخلی گردد باشد با افزایش تنش‌های داخل میزان نابجایی‌ها افزایش می‌یابد که در نتیجه با افزایش تنش‌های داخلی انرژی سیستم افزایش می‌یابد. از طرفی ذرات تقویت‌کننده به‌عنوان موانع حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند که با توجه به محدود بودن سیستم‌های لغزش در آلیاژهای منیزیم تنش‌های داخلی می‌تواند موجب فعال شدن مکانیزم دوقلویی گردد. دوقلویی‌های شکل‌گرفته در ساختار نانو کامپوزیت عامل مهم در کاهش اندازه‌ی دانه و افزایش استحکام کامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه است. شکل (۱۰) نشان‌دهنده‌ی میزان پراکنش ذرات تقویت‌کننده در طی فرآیند ریخته‌گری دومرحله‌ای است. شکل (۱۰-الف) ریزساختار کامپوزیت را نشان می‌دهد که ذرات تقویت‌کننده به‌صورت یکنواخت در زمینه پراکنده شده‌اند (به‌عنوان مثال دایره ب) و همچنین کلوخه‌های از ذرات تقویت‌کننده مشاهده می‌شود (دایره ج). شکل (۱۰-ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مکان‌های که با دوایر قرمز در شکل (۱۰-الف) مشخص شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱۰-ب) مشاهده می‌شود، مناطق زرد رنگ حضور ذرات گرافن و فلوئور آپاتیت را که در زمینه به‌صورت یکنواخت توزیع شده، را نشان می‌دهد. همچنین شکل (۱۰-ج) تجمع گرافن و فلوئور آپاتیت همراه با آنالیز EDS مربوط به گرافن و فلوئور آپاتیت را نشان می‌دهد. آنالیز EDS مناطق انتخاب‌شده حضور کربن (گرافن) و ترکیبات فسفات به همراه فلوئور (فلوئور آپاتیت) را اثبات می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود در اطراف کلوخه‌های ذرات

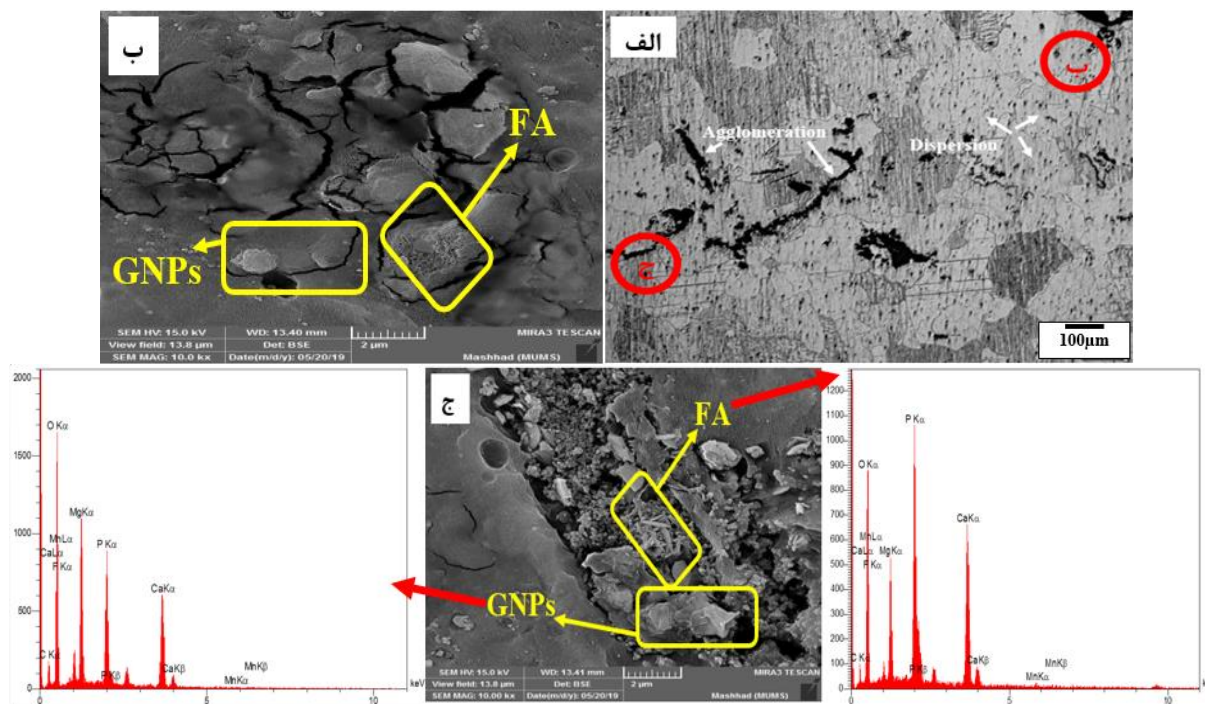
۳-۳- رفتار خوردگی

۳-۳-۱- آزمایش الکتروشیمیایی

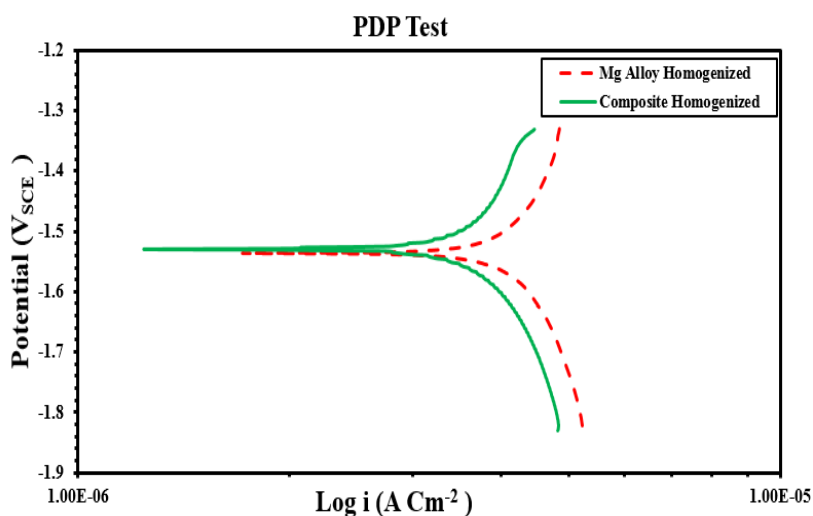
منحنی پولاریزاسیون نمونه‌های آلیاژ پایه و کامپوزیت قرارگرفته در محلول SBF در شکل (۱۱) دیده می‌شود. معادله‌ی (۱) و (۲) به ترتیب واکنش‌های کاتدی و آندی طی این آزمایش را نشان می‌دهد.



چگالی جریان آلیاژ منیزیم پایه مقادیر بالاتری از چگالی جریان کامپوزیت را نشان می‌دهد که در مراحل اولیه آزمایش الکتروشیمیایی آلیاژ پایه با توجه به شاخه آندی



شکل ۱۰- الف) پراکنش ذرات تقویت کننده، ب) تصاویر FESEM از پراکنش ذرات تقویت کننده، ج) تصاویر FESEM از آگلومره ذرات تقویت کننده همراه با آنالیز EDS



شکل ۱۱- نمودار آزمایش PDP

$$P_i = 22.85 i_{Corr} \quad (3)$$

شکستن و شکل‌گیری مجدد فیلم محصولات خوردگی غوطه‌ور در محلول SBF می‌تواند موجب ایجاد نوسان در منحنی پولاریزاسیون آندی باشد. حفرات خوردگی تنها می‌توانند چگالی جریان را افزایش دهند و منجر به افزایش نوسان نمی‌شوند. جدول (۱) لیست چگالی جریان خوردگی (i_{Corr})، پتانسیل خوردگی (E_{Corr} V_{SCE})، شیب کاتدی

در منحنی پولاریزاسیون نرخ خوردگی بالایی را نشان می‌دهد. با رسیدن به ناحیه‌ی پسیو منحنی پولاریزاسیون آندی نمونه‌ی آلیاژ پایه به پایداری می‌رسد. ناحیه پسیو در شاخه‌ی آندی می‌تواند به شکل‌گیری محصولات خوردگی که به‌عنوان پوشش محافظ عمل می‌کنند، مربوط باشد. بر پایه‌ی معادله‌ی (۳)، نرخ خوردگی (P_i) می‌تواند با استفاده از چگالی جریان خوردگی (i_{Corr} mA/cm²) مورد محاسبه قرار گیرد [۴۶،۴۵].

بیشتری از آلیاژ زمینه در معرض محلول SBF قرار می‌گیرد و این موضوع موجب افزایش خوردگی می‌شود که با توجه به شکل (۱۱) و جدول (۱) به نظر می‌رسد برآیند این دو تأثیر فواید افزایش مقاومت به خوردگی ناشی از ذرات تقویت‌کننده بیشتر از معایب آن است. شکل (۱۳) در واقع از دو بخش تشکیل شده است. بخش اول سمت چپ، تصویر شماتیک نمونه کامپوزیت با ذرات تقویت‌کننده فلئور آپاتیت (نقاط سفید) و گرافن (خطوط مشکی) به صورت کلوخه‌هایی که موجب نفوذ محلول SBF به عمق نمونه‌ها می‌شود را به نمایش می‌گذارد. همچنین لایه‌های مختلف محصولات خوردگی مانند منیزیم اکسید و منیزیم هیدروکسید شکل گرفته در معرض محلول SBF را نشان می‌دهد. در بخش دوم (سمت راست)، تصویر میکروسکوپ الکترونی از کلوخه‌ی ذرات تقویت‌کننده و میکروترک‌هایی که موجب نفوذ محلول SBF به سطح داخلی نمونه‌های کامپوزیتی می‌شوند را نشان می‌دهد. در بخش اول می‌توان شاهد عدم انطباق بین لایه‌ی نازک اکسید سطحی منیزیم اکسید (MgO) با ساختار FCC و آلیاژ زمینه با ساختار HCP بود که موجب ایجاد تنش کششی و در نتیجه شکست لایه‌ی محافظ اکسیدی می‌شود و در نتیجه زمینه مجدداً در معرض محلول SBF قرار می‌گیرد.

با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها در اثر افزودن ذرات تقویت‌کننده و در نتیجه افزایش میزان مرزها شرایط برای آزادسازی این تنش‌های کششی فراهم‌شده لذا میزان ترک‌های به وجود آمده در لایه‌ی اکسیدی کاهش می‌یابد [۱۷]. مطالعات انجام‌شده توسط اورلو [۱۷] نشان می‌دهد محصولات خوردگی ایجاد شده روی آلیاژ زمینه منیزیمی که به‌عنوان محافظ در برابر خوردگی عمل می‌کنند، شامل لایه‌ی

تافل (β_c)، شیب آندی تاغل (β_a) و نرخ خوردگی (P_i) مرتبط با هر نمونه آلیاژ پایه و کامپوزیتی را که از منحنی پولاریزاسیون استخراج شده را نشان می‌دهد. در مجموع، مقاومت به خوردگی (R_p) نمونه‌ها می‌تواند توسط پارامترهای الکتروشیمیایی (β_c و β_a) توسط معادله‌ی (۴) [۴۵] مورد محاسبه قرار گیرد.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (4)$$

با افزودن ذرات تقویت‌کننده به آلیاژ زمینه پتانسیل الکتروشیمیایی تفاوت جزئی می‌کند به هر حال با کاهش چگالی جریان خوردگی کاهش در نرخ خوردگی کامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه دیده می‌شود. به‌طور کلی، بهبود مقاومت به خوردگی از $1/1 \text{ k}\Omega$ در آلیاژ پایه به $4/0.23 \text{ k}\Omega$ در کامپوزیت اتفاق می‌افتد.

شکل (۱۲) شماتیک تأثیر اندازه‌ی دانه بر شکل‌گیری هیدروکسی آپاتیت بر روی مرز را نشان می‌دهد. ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که هیدروکسی آپاتیت با داشتن ترکیبی مشابه با استخوان انسان در درون محلول شبیه‌سازی محیط بدن SBF مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهد. ذرات تقویت‌کننده از طرفی با قابلیت جوانه‌زایی در داخل مذاب شرایط را برای ریزدانه شدن فراهم می‌کنند [۴۸،۴۷] در نتیجه با افزایش حجم مرزدانه شرایط را برای تشکیل یکنواخت‌تر هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح در تماس با محلول SBF فراهم می‌شود و از طرف دیگر همان‌طور که در شکل (۱۳) دیده می‌شود با ایجاد کلوخه ذرات تقویت‌کننده در داخل ساختار و در نتیجه ایجاد حفرات در مناطق آگلومره منجر به نفوذ محلول SBF به داخل سطح می‌شود که در نتیجه سطح

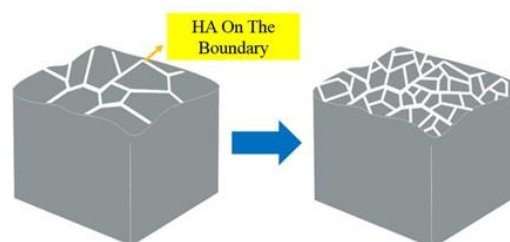
جدول ۱- پارامترهای الکتروشیمیایی نمونه‌های نانو کامپوزیت و آلیاژ پایه و کامپوزیت در محلول SBF

نمونه	پتانسیل خوردگی $E_{Corr} (mV_{SCE})$	جریان خوردگی $i_{Corr} (\frac{\mu A}{cm^2})$	شیب کاتدی تاغل $\beta_c (\frac{mV}{Dec_{SCE}})$	شیب آندی تاغل $\beta_a (\frac{mV}{Dec_{SCE}})$	مقاومت به خوردگی $R_p (K\Omega \text{ cm}^2)$	نرخ خوردگی $P_i (\frac{mm}{year})$
آلیاژ منیزیم همگن شده	-۱/۵۳۳	۶۳	۰/۳۷۸	۰/۲۷۴	۱/۱	۱/۴۲۹۵
کامپوزیت همگن شده	-۱/۵۱۹	۲۵/۱۱۸	۰/۲۶۳	۰/۲۰۰	۴/۰۲۳۳	۰/۵۵۷۳۹

اندازه‌ی دانه‌ی کوچک‌تر نسبت به آلیاژ زمینه مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. ذرات تقویت‌کننده از یک طرف با ریزدانه کردن ساختار کامپوزیت موجب بهبود مقاومت به خوردگی می‌شوند و از طرف دیگر حضور ذرات تقویت‌کننده فلئور آپاتیت در کامپوزیت با ایجاد لایه‌ی محافظ موجب بهبود مقاومت به خوردگی کامپوزیت شده است [۲۲].

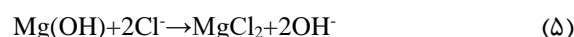
در این مقاله برای اولین بار تصویر داربست گرافنی و نحوه‌ی تاثیرگذاری گرافن بر بهبود مقاومت به خوردگی در شکل (۱۴) به نمایش گذاشته شده است. گرافن با ایجاد داربست‌های گرافنی مکانی مناسب را برای قرارگرفتن ذرات فلئور آپاتیت و تشکیل هیدروکسی آپاتیت به وجود می‌آورد که این موضوع شرایط را برای پایداری بیشتر محصولات خوردگی در برابر تنش‌های ناشی از تغییر ساختار محصولات خوردگی و همچنین تنش‌های محیطی فراهم می‌کند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد نانو صفحات گرافنی با دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب قابلیت تحمل بار انتقالی از زمینه را دارا است. از این رو محصولات خوردگی شکل‌گرفته بر روی این داربست‌ها گرافنی در اثر تنش‌های سطحی ناشی از تبدیل محصولات خوردگی و تنش‌های محیطی آسیب کمتری دیده در نتیجه منیزیم زمینه کمتر در معرض محلول SBF قرار می‌گیرد که حاصل آن کاهش خوردگی کامپوزیت است.

شکل (۱۵)، تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS شکل‌گیری ترکیبات کلسیم و فسفر را طی فرآیند خوردگی نشان می‌دهد. با توجه به نسبت تابع Ca/P در

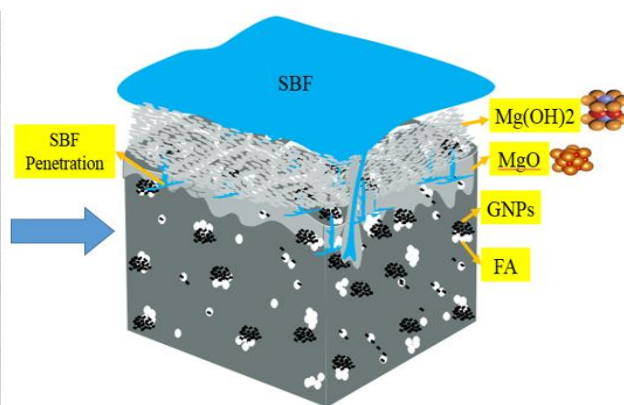
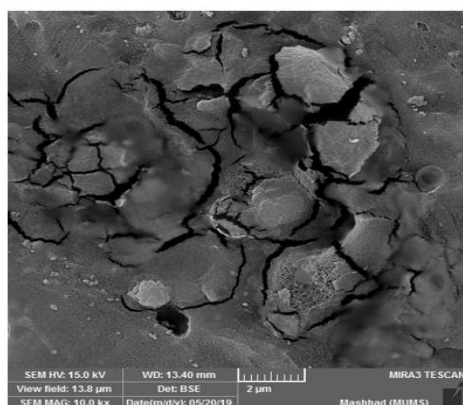


شکل ۱۲- شماتیک تاثیر اندازه‌ی دانه بر شکل‌گیری هیدروکسی آپاتیت

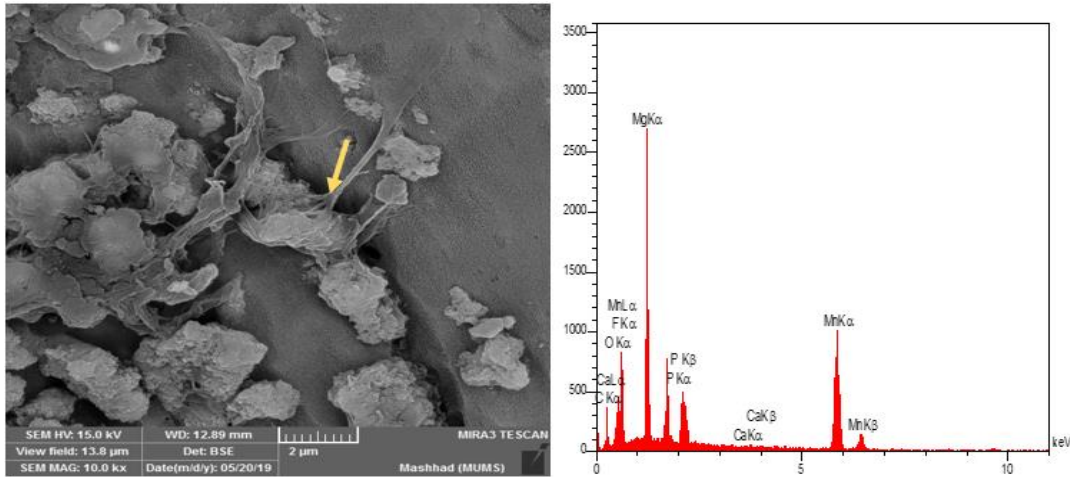
نازک داخلی منیزیم اکسید (MgO) با ساختار مکعبی و لایه‌ی بیرونی‌تر منیزیم هیدروکسید (MgOH) با ساختار هگزاگونال است که حجمی نزدیک به دو برابر MgO دارد [۴۹ و ۵۰]. در زمان هیدراته شدن لایه داخلی MgO تبدیل به منیزیم هیدروکسید (MgOH) شده و موجب افزایش حجم دو برابری شده است و این امر سبب ایجاد تنش‌های فشاری که موجب شکسته شدن لایه اکسیدی شده و در نتیجه آلیاژ زمینه مجدداً در معرض محلول SBF قرارگرفته است، که در نتیجه‌ی آن خوردگی افزایش یافته است. طبق واکنش (۵):



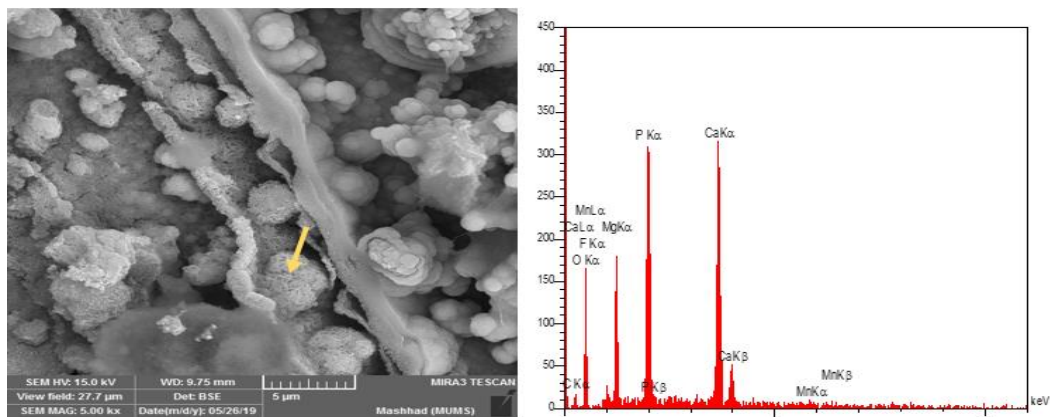
حملات خوردگی در حضور یون کوچک کلر Cl⁻ که به داخل فیلم نفوذ می‌کنند شدیدتر می‌شود [۵۰]. حملات ناشی از یون کلر به دلیل وجود ترکیبات دارای کلر مانند NaCl, KCl و CaCl در محلول SBF اجتناب‌ناپذیر است. لایه‌ی منیزیم اکسید اولیه‌ی شکل‌گرفته در سطوح دانه‌ریز تمایل کمتری به ایجاد ترک و در نتیجه گسست لایه‌ی MgOH (لایه‌ای که جلوی حملات ناشی از یون کلر به زمینه منیزیمی را می‌گیرد) دارد لذا کامپوزیت‌ها با داشتن



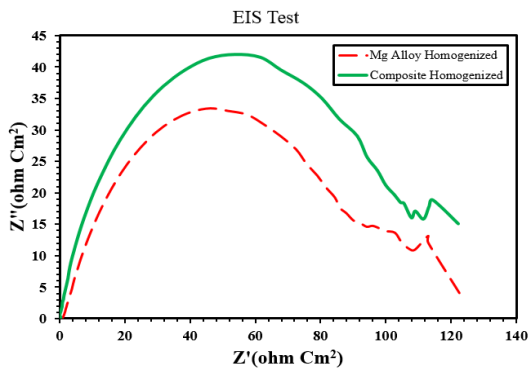
شکل ۱۳- تصویر FESEM از کلوخه ذرات تقویت‌کننده (سمت چپ) و شماتیک تأثیر کلوخه‌ی ذرات تقویت‌کننده بر روند خوردگی و محصولات ناشی از خوردگی



شکل ۱۴- تصویر FESEM از تشکیل داربست گرافنی همراه با EDS



شکل ۱۵- تصویر FESEM از تشکیل هیدروکسی آپاتیت در ترک‌ها و نقایص سطحی همراه با EDS



شکل ۱۶- نمودار EIS آلیاژ پایه و نانو کامپوزیت

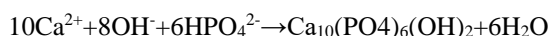
۳-۳-۲- آزمایش آزادسازی هیدروژن

نتایج آزادسازی هیدروژن آلیاژ زمینه و کامپوزیت برای ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF در شکل (۱۷) به نمایش گذاشته شده است (آزادسازی هیدروژن طبق واکنش (۶) اتفاق می‌افتد). همان‌گونه که دیده می‌شود میزان آزادسازی هیدروژن در کامپوزیت کمتر از زمینه است و این امر نشان‌دهنده‌ی بالاتر بودن مقاومت به خوردگی کامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه است.

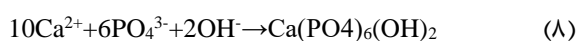
ترکیبات با مورفولوژی گل کلم [۵۱] که نزدیک به ۱/۶ (مشابه با نسبت Ca/P در هیدروکسی آپاتیت) است. شکل‌گیری ترکیبات هیدروکسی آپاتیت بر روی میکروتُرک‌ها دیده می‌شود. این ترکیبات با شکل‌گیری روی ترک‌ها و مناطق آسیب‌دیده به‌عنوان موانع خوردگی عمل کرده لذا موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است [۵۱].

شکل (۱۶)، نشان‌دهنده‌ی نتایج اندازه‌گیری آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) کامپوزیت و آلیاژ زمینه است. که قطر بزرگ‌تر نشانه‌ی نرخ خوردگی کمتر است. قطر قوس خازنی مربوط به کامپوزیت بزرگ‌تر از قطر آلیاژ زمینه است که نشانه دهنده‌ی انتقال بار کمتر در کامپوزیت نسبت به آلیاژ زمینه است در نتیجه مقاومت به خوردگی کامپوزیت بیشتر از آلیاژ زمینه است.

تقویت‌کننده با افزایش استحکام و پایداری محصولات خوردگی و همچنین کاهش اندازه‌ی دانه‌ها موجب یکنواخت‌تر شدن تشکیل هیدروکسی آپاتیت بر روی مرزها می‌شوند که این موضوع موجب آهسته‌تر شدن حجم هیدروژن آزاد شده با افزایش زمان شده که نشان‌دهنده‌ی کاهش تجزیه‌ی زمینه منیزی است. لازم به ذکر است که تشکیل هیدروکسی آپاتیت طبق واکنش‌های (۷) و (۸) صورت می‌گیرد.

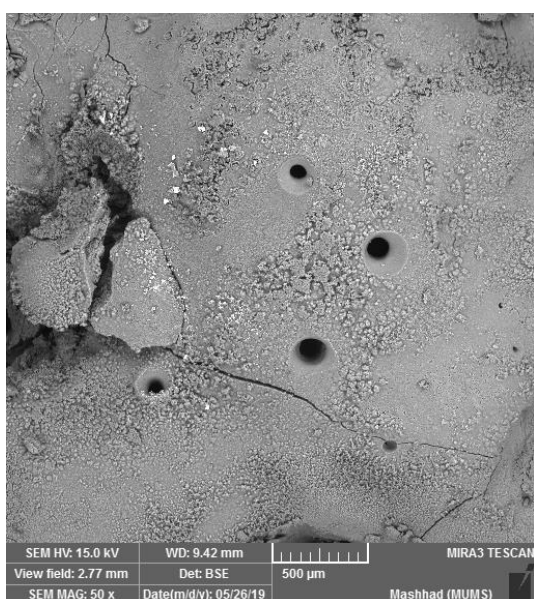


(۷)

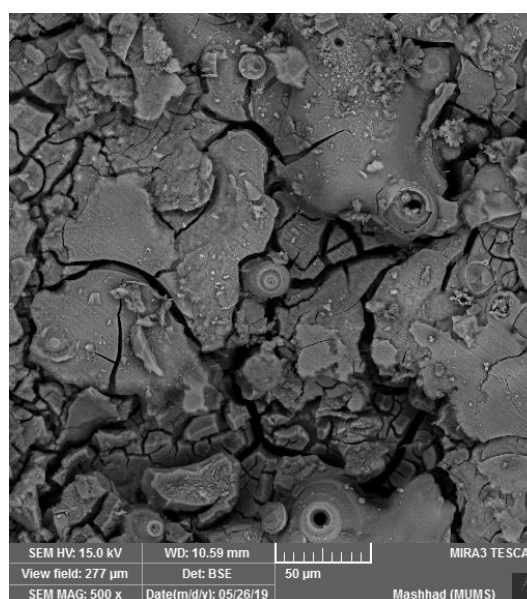


(۸)

پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF، مورفولوژی و ترکیب محصولات خوردگی که بر روی سطح آلیاژ و کامپوزیت رسوب کرده توسط FESEM مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. شکل‌های (۱۸ الف) و (۱۸-ب) به ترتیب سطح خوردگی نمونه‌های آلیاژ پایه و کامپوزیت را پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF را نشان می‌دهد همان‌طور که مشخص است اندازه‌ی حفرات خوردگی شکل‌گرفته در آلیاژ پایه بزرگ‌تر از کامپوزیت است که نشان‌دهنده‌ی پایین بودن مقاومت به خوردگی آلیاژ پایه نسبت به کامپوزیت است.

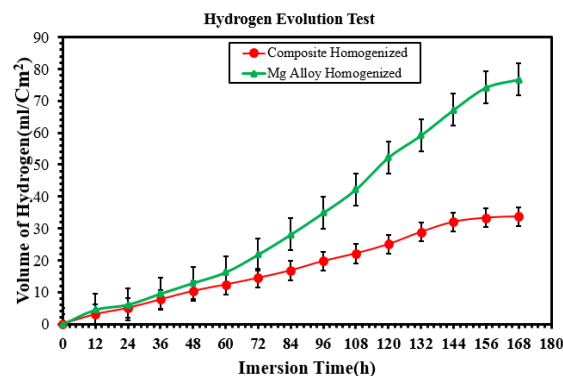


(ب)

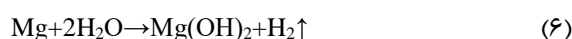


(الف)

شکل ۱۸- تصویر FESEM از محصولات خوردگی و حفرات خوردگی (الف) آلیاژ زمینه (ب) نانوکامپوزیت



شکل ۱۷- نمودار آزمایش آزادسازی هیدروژن



(۶)

نرخ آزادسازی هیدروژن در ساعات ابتدایی بالا و پس از گذشت ۵ روز به مرور کاهش می‌یابد که این امر به دلیل کاهش سطح تماس محلول خورنده با سطح نمونه به دلیل شکل‌گیری محصولات خوردگی روی سطح نمونه‌ها است. که این موضوع باعث می‌شود حجم هیدروژن آزاد شده از سطح نمونه‌ها کاهش یابد. با افزایش زمان غوطه‌وری محصولات خوردگی تخریب‌شده و موجب نفوذ محلول خورنده به سطح آلیاژ پایه می‌شود که در نتیجه حجم آزادسازی هیدروژن در نمونه‌های زمینه منیزی در اثر تشدید تجزیه منیزیم، افزایش می‌یابد. با افزودن ذرات تقویت‌کننده‌ی FA و GNPs و تولید نانو بیوکامپوزیت هیبریدی نرخ هیدروژن آزاد شده از نمونه‌های کامپوزیتی با کاهش میزان تجزیه‌ی منیزیم کاهش می‌یابد. ذرات

۳- ذرات تقویت‌کننده از یک طرف با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها موجب توزیع یکنواخت‌تر ذرات هیدروکسی آپاتیت بر روی مرز دانه‌ها شده سبب افزایش مقاومت به خوردگی شده و از طرف دیگر ذرات فلئور آپاتیت با داشتن ترکیبی مشابه با استخوان انسان و خواص خوردگی بسیار خوب در محلول شبیه‌سازی شده محیط بدن موجب بهبود خواص خوردگی کامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه شده و همچنین گرافن به دلیل ایجاد داربست گرافنی موجب افزایش استحکام و پایداری محصولات خوردگی شده در نتیجه موجب جلوگیری از پیشرفت خوردگی شده است.

مراجع

- [1] Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H., Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Materials Letters*, 2008, 62(17-18) 3276-3279.
- [2] Hiromoto S., Shishido T., Yamamoto A., Maruyama N., Somekawa H., Mukai T., Precipitation control of calcium phosphate on pure magnesium by anodization, *Corrosion Science*, 2008, 50(10) 2906-2913.
- [3] Li N., Zheng Y., Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, 29(6) 489-502.
- [4] Asl S.K., Nemeth S., Tan M.J., Hydrothermally deposited protective and bioactive coating for magnesium alloys for implant application, *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258, 931-937.
- [5] Gaur S., Raman R.S., Khanna A.S., In vitro investigation of biodegradable polymeric coating for corrosion resistance of Mg-6Zn-Ca alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C*, 2014, 42, 91-101.
- [6] Pommiers S., Frayret J., Castetbon A., Potin-Gautier M., Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys, *Corrosion Science*, 2014, 84, 135-146.
- [7] Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J., Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(11) 4561-4573.
- [8] Witte F., Fischer J., Nellesen J., Vogt C., Vogt J., Donath T., Beckmann F., In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442, *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5) 1792-1799.
- [9] Saris N.E., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J.A., Lewenstam A., Magnesium: an update on physiological, clinical and analytical aspects, *Clinica Chimica Acta*, 2000, 294(1-2) 1-26.
- [10] Gu X.N., Li N., Zhou W.R., Zheng Y.F., Zhao X., Cai Q.Z., Ruan L., Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy, *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4) 1880-1889.
- [11] Wang H.X., Guan S.K., Wang X., Ren C.X., Wang L.G., In vitro degradation and mechanical integrity of

تعداد حفرات خوردگی با آزادسازی مقادیر بالای گاز هیدروژن افزایش می‌یابد. از نظر مورفولوژی سطح خوردگی به دو ناحیه تقسیم می‌شود که وجود دو مکانیزم خوردگی را توصیف می‌کند:

۱- وجود حفرات بزرگ نشان‌دهنده‌ی خوردگی حفره‌ای شدید است که این حفرات به‌عنوان کانال‌های نفوذ محلول به عمق نمونه‌ها عمل می‌کنند و عدم وجود محصول خوردگی در اطراف این حفرات موجب افزایش خوردگی می‌شود.

۲- نواحی صاف و خوردگی کم با مورفولوژی شبکه مانند را نشان می‌دهد.

در مجموع، مقادیر بالایی از محصولات خوردگی روی نمونه‌ی کامپوزیتی پس از ۷ روز غوطه‌وری به چشم می‌خورد. اندازه‌ی حفرات خوردگی به وجود آمده در کامپوزیت بسیار کوچک‌تر از آلیاژ زمینه است و محصولات خوردگی اطراف این حفرات را پوشانده است. میکروتک‌های متعدد سطح صاف را پوشانده‌اند فاصله‌ی بین این ترک‌ها و آسیب‌ها توسط محصولات خوردگی مانند HA به شکل گل کلم و $Mg(OH)_2$ پر می‌شود [۵۱].

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، به بررسی تأثیر ذرات تقویت‌کننده گرافن و فلئور آپاتیت بر روی تغییرات ریزساختاری، خواص مکانیکی و خوردگی کامپوزیت $Mg-0.8Mn-0.5Ca/0.3GNP/2FA$ (wt.%) تولید شده توسط پراکنش چندمرحله‌ای شامل پیش پراکنش اولیه، فرآیند ریخته‌گری هم‌زن مکانیکی در محیط گاز آرگون و فرآیند ریخته‌گری تحت فشار گاز آرگون پرداخته شده است. نتایج حاصله به شرح زیر است:

۱- ذرات تقویت‌کننده به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی به‌عنوان جوانه زا، عمل کرده و موجب کاهش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها از $448 \mu m$ برای آلیاژ پایه به $175 \mu m$ برای کامپوزیت شده است.

۲- استحکام تسلیم کششی کامپوزیت افزایش ۲۷ درصدی نسبت به آلیاژ پایه را نشان می‌دهد که ناشی از مکانیزم‌های استحکام‌دهی کاهش اندازه‌ی دانه، انتقال بار از زمینه به ذرات تقویت‌کننده، قفل شدن نابجایی‌ها توسط ذرات تقویت‌کننده و اختلاف ضریب انبساط حرارتی است.

- [25] Yoon B.H., Kim H.W., Lee S.H., Bae C.J., Koh Y.H., Kong Y.M., Kim H.E., Stability and cellular responses to fluorapatite–collagen composites, *Biomaterials*, 2005, 26(16) 2957-63.
- [26] Gain A.K., Zhang L., Liu W., Microstructure and material properties of porous hydroxyapatite-zirconia nanocomposites using polymethyl methacrylate powders, *Materials & Design*, 2015, 67, 136-144.
- [27] Amaravathy P., Sathyanarayanan S., Sowndarya S., Rajendran N., Bioactive HA/TiO₂ coating on magnesium alloy for biomedical applications, *Ceramics international*, 2014, 40(5) 6617-6630.
- [28] Mohajernia S., Pour-Ali S., Hejazi S., Saremi M., Kiani-Rashid A.R., Hydroxyapatite coating containing multi-walled carbon nanotubes on AZ31 magnesium: Mechanical-electrochemical degradation in a physiological environment, *Ceramics International*, 2018, 44(7) 8297-8305.
- [29] Rashad M., Pan F., Asif M., Magnesium matrix composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Graphene Materials: Fundamentals and Emerging Applications*, 2015, 20, 151-189.
- [30] Rashad M., Pan F., Liu Y., Chen X., Lin H., Pan R., Asif M., She J., High temperature formability of graphene nanoplatelets-AZ31 composites fabricated by stir-casting method, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2016, 4(4) 270-277.
- [31] Rashad M., Pan F., Hu H., Asif M., Hussain S., She J., Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 630, 36-44.
- [32] Selvam M., Saminathan K., Siva P., Saha P., Rajendran V., Corrosion behavior of Mg/graphene composite in aqueous electrolyte, *Materials chemistry and physics*, 2016, 172, 129-136.
- [33] Kim S., Ku S.H., Lim S.Y., Kim J.H., Park C.B., Graphene–biomineral hybrid materials, *Advanced Materials*, 2011, 23(17) 2009-2014.
- [34] Wan C., Frydrych M., Chen B., Strong and bioactive gelatin–graphene oxide nanocomposites, *Soft Matter*, 2011, 7(13) 6159-6166.
- [35] Xiang S., Wang X., Gupta M., Wu K., Hu X., Zheng M., Graphene nanoplatelets induced heterogeneous bimodal structural magnesium matrix composites with enhanced mechanical properties, *Scientific reports*, 2016, 12(6) 38824-38837.
- [36] Shen MJ, Zhang MF, Ying WF. Processing, microstructure and mechanical properties of bimodal size SiCp reinforced AZ31B magnesium matrix composites. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2015, 3(2) 162-167.
- [37] Deng KK, Wu K, Wang XJ, Wu YW, Hu XS, Zheng MY, Gan WM, Brokmeier HG. Microstructure evolution and mechanical properties of a particulate reinforced magnesium matrix composites forged at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, 527(6) 1630-5.
- [38] Rashad M., Pan F., Asif M., Tang A., Powder metallurgy of Mg–1% Al–1% Sn alloy reinforced with low content of graphene nanoplatelets (GNPs) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(6) 4250-4255.
- [39] Moradi Z., Vaezzadeh M., Saeidi M., Temperature-dependent thermal expansion of grapheme, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2018, 512, 981-985.
- Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5) 1743-1748.
- [12] Emlay E.F., *Principles of Magnesium Technology*, 1966.
- [13] Fan J., Qiu X., Niu X., Tian Z., Sun W., Liu X., Li Y., Li W., Meng J., Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation and cytotoxicity evaluations of Mg–1.5 Y–1.2 Zn–0.44 Zr alloys for biodegradable metallic implants. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(4) 2345-2352.
- [14] Wang H., Guan S., Wang Y., Liu H., Wang H., Wang L., Ren C., Zhu S., Chen K., In vivo degradation behavior of Ca-deficient hydroxyapatite coated Mg–Zn–Ca alloy for bone implant application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 88(1) 254-259.
- [15] Li M., Cheng Y., Zheng Y.F., Zhang X., Xi T.F., Wei S.C., Plasma enhanced chemical vapor deposited silicon coatings on Mg alloy for biomedical application, *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228, S262-265.
- [16] Meng E.C., Guan S.K., Wang H.X., Wang L.G., Zhu S.J., Hu J.H., Ren C.X., Gao J.H., Feng Y.S., Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy, *Applied Surface Science*, 2011, 257(11) 4811-4816.
- [17] Orlov D., Ralston K.D., Birbilis N., Estrin Y., Enhanced corrosion resistance of Mg alloy ZK60 after processing by integrated extrusion and equal channel angular pressing, *Acta Materialia*, 2011, 59(15) 6176-6186.
- [18] Lei T., Tang W., Cai S.H., Feng F.F., Li N.F., On the corrosion behaviour of newly developed biodegradable Mg-based metal matrix composites produced by in situ reaction, *Corrosion Science*, 2012, 54, 270-277.
- [19] Turhan M.C., Li Q., Jha H., Singer R.F., Virtanen S., Corrosion behaviour of multiwall carbon nanotube/magnesium composites in 3.5% NaCl, *Electrochimica Acta*, 2011, 56(20) 7141-7148.
- [20] Khalajabadi S.Z., Ahmad N., Yahya A., Yajid M.A., Samavati A., Asadi S., Arafat A., Kadir M.R., The role of titania on the microstructure, biocorrosion and mechanical properties of Mg/HA-based nanocomposites for potential application in bone repair, *Ceramics International*, 2016, 42(16) 18223-18237.
- [21] Wang X., Zhang P., Dong L.H., Ma X.L., Li J.T., Zheng Y.F., Microstructure and characteristics of interpenetrating β -TCP/Mg–Zn–Mn composite fabricated by suction casting, *Materials & Design (1980-2015)* 2014, 54, 995-1001.
- [22] Razavi M., Fathi M.H., Meratian M., Bio-corrosion behavior of magnesium-fluorapatite nanocomposite for biomedical applications, *Materials letters*, 2010, 64(22) 2487-2490.
- [23] Fathi M.H., Zahrani E.M., Fabrication and characterization of fluoridated hydroxyapatite nanopowders via mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1-2) 408-414.
- [24] Zahrani E.M., Fathi M.H., The effect of high-energy ball milling parameters on the preparation and characterization of fluorapatite nanocrystalline powder, *Ceramics International*, 2009, 35(6) 2311-2323.

- [46] Shi Z., Liu M., Atrens A., Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation, *Corrosion science*, 2010, 52(2) 579-588.
- [47] He S.Y., Yue S.U., Chen M.F., Liu D.B., Ye X.Y., Microstructure and properties of biodegradable β -TCP reinforced Mg-Zn-Zr composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(4) 814-819.
- [48] Ye X., Chen M., Yang M., Wei J., Liu D., In vitro corrosion resistance and cytocompatibility of nano-hydroxyapatite reinforced Mg-Zn-Zr composites, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2010, 21(4) 1321-1328.
- [49] Santamaria M., Di Quarto F., Zanna S., Marcus P., Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3) 1314-1324.
- [50] Yao H.B., Li Y., Wee A.T., An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg, *Applied Surface Science*, 2000, 158(1-2) 112-119.
- [51] Witte F., Feyerabend F., Maier P., Fischer J., Störmer M., Blawert C., Dietzel W., Hort N., Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites, *Biomaterials*, 2007, 28(13) 2163-2174.
- [40] Jena H., Asuvathraman R., Kutty K.G., Thermal expansion and phase stability investigations on Cs-substituted nanocrystalline calcium hydroxyapatites, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011, 20(1) 108-113.
- [41] Avedesian M.M., Baker H., Editors, *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*, ASM international; 1999.
- [42] Lapovok R., et al, The effect of grain refinement by warm equal channel angular extrusion on room temperature twinning in magnesium alloy ZK60." *Journal of materials science*, 40, 1699-1708.
- [43] Sitdikov O., Kaibyshev R., Dynamic recrystallization in pure magnesium, *Materials Transactions*, 2001, 42(9) 1928-1937.
- [44] Fullman R.L., Fisher J.C., Formation of annealing twins during grain growth, *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(11) 1350-1355.
- [45] Bakhsheshi-Rad H.R., Abdul-Kadir M.R., Idris M.H., Farahany S., Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5 Ca-xZn alloys, *Corrosion Science*, 2012, 64, 184-197.



IRANIAN FOUNDRYMEN'S
SOCIETY

Founding Research Journal

Research Paper

Mechanical Properties, Corrosion and Microstructure of Mg/2FA/0.3GNPs (wt.%) Hybrid Nanobiocomposite Produced by Mechanical Stir Casting and Remelting under Argon Pressure

Masood Khani¹, Gholamreza Ebrahimi^{2,3*}, Hamidreza Ezatpour⁴

1. Ph.D. Student, Department of Materials and Polymer Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.
 2. Professor, Department of Materials and Polymer Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.
 3. Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.
 4. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Sabzevar University of New Technology, Sabzevar, Iran.
- * **Corresponding Author:** P.O.B. 9615131113, Sabzevar, Iran, ebrahimi@hsu.ac.ir

Received 01 August 2019
Accepted 27 November 2019

Abstract:

Hybrid nano-biocomposite of Mg-0.5Ca-0.8Mn (wt%) magnesium alloy reinforced by 2 wt% fluorapatite (FA) nanoparticles and 0.3 wt% graphene nanoplates (GNPs) were prepared via mechanical stir casting process. In order to eliminate the casting defects, remelting process was carried out under argon atmosphere. Mechanical and biocorrosion properties were investigated by tensile testing and electrochemical impedance spectroscopy in simulated body fluid (SBF) solution, respectively. Microstructural development including the size and distribution of the reinforcement particles, and matrix grain size were studied by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Mechanical test results revealed an increase of 27% in the ultimate tensile strength. Biocorrosion behavior approved the lower corrosion rate of the composite samples in comparison with unreinforced alloy. Optical micrographs confirmed the effect of reinforcement particles on twinning formation and reduction of composite grain size (175 μm) compared to that of unreinforced alloy (484 μm). SEM observations exhibited the formation of graphene scaffolds and their positive effect on the mechanical and biocorrosion properties.

Keywords:

Nano-biocomposites,
Hybrid nano-composite,
Fluorapatite,
Graphene,
Corrosion.

Please cite this article using:

Masood Khani, Gholamreza Ebrahimi, Hamidreza Ezatpour, Mechanical Properties, Corrosion and Microstructure of Mg/2FA/0.3GNPs (wt.%) Hybrid Nanobiocomposite Produced by Mechanical Stir Casting and Remelting under Argon Pressure, in Persian, Founding Research Journal, 2020, 3(4) 201-216
DOI: 10.22034/FRJ.2019.196562.1096

Journal homepage: www.foundingjournal.ir