

# بررسی رفتار زیست تخریبی و ترشوندگی پوشش‌های سیلیکاتی ایجاد شده بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 به روش اکسیداسیون ریز جرقه

امیر صیفوری<sup>۱\*</sup>، شمس الدین میردامادی<sup>۲</sup>، علیرضا خاوندی<sup>۳</sup>، مقدار یزدانی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی پزشکی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۲- استاد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۴- کارشناس مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

\* Seyfoori@metaleng.iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۲۱)

## چکیده

در این پژوهش با هدف بهینه سازی پارامترهای فرایند پوشش دهی اکسیداسیون ریز جرقه بر روی آلیاژ AZ31 و بررسی خواص آن، از تکنیک طراحی آزمایشات تاگوچی استفاده شده و در نهایت از طریق محاسبه آنالیز واریانس، داده‌های آزمایش نحوه‌ی اثر بخشی ۴ فاکتور دانسته جریان، غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ، غلظت NaF و زمان بر روی ۲ پاسخ مقاومت پلاریزاسیون و میزان ترشوندگی سطح نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج محاسبات آماری حاکی از این بود که جهت دستیابی به بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون و کمترین میزان زاویه تماس قطره آب (ترشوندگی)، به ترتیب فاکتورهای غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  و زمان، بیشترین میزان اثر بخشی را داشته‌اند. نحوه اثر بخشی غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  بر روی مقاومت پلاریزاسیون بر اساس تغییر میزان فاز  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  داخل پوشش توجیه شد و هم‌چنین پارامتر زمان نیز از طریق تاثیرگذاری بر روی میزان زبری نمونه‌ها و نیز میزان فاز فورستريت سطح منجر به تغییر آبدوستی پوشش‌های سیلیکاته شده است.

## واژه‌های کلیدی:

اکسیداسیون ریز جرقه، مقاومت پلاریزاسیون، زاویه تماس، فورستريت

## ۱- مقدمه

منظور اعمال روش‌های مختلف عملیات سطحی جهت افزایش مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن و نیز بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها جهت کاربردهای مختلف از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. تا کنون روش‌های مختلفی جهت انجام عملیات سطحی بر روی آلیاژهای منیزیم پیشنهاد شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به اعمال پوشش‌های پلیمری [۶]،

منیزیم و آلیاژهای آن امروزه کاربردهای بسیار وسیعی در زمینه‌های مختلف مهندسی مانند حمل و نقل، هوافضا و به ویژه مهندسی پزشکی یافته‌اند [۱-۳]. آلیاژهای منیزیم در کنار بسیاری از مزایای منحصر به فرد مانند استحکام ویژه مناسب، وزن کم و خواص مکانیکی مطلوب، از مقاومت به خوردگی پایین در بسیاری از محیط‌های آبی با pH زیر ۱۱ رنج می‌برند [۴-۵]. بدین

به خوردگی و ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده استوار بوده‌اند [۱۷]. در این تحقیق با چشم انداز کاربرد این گونه پوشش‌ها در زمینه ایمپلنت‌های بافت استخوانی، سعی شده که با روش طراحی آزمایشات تاگوچی بتوان اثرات ترتیبی فاکتورهای موجود در آزمایش را بر خوردگی و نیز زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش به دست آورد. طراحی آزمایشات تاگوچی یک روش آماری نسبتاً ارزان قیمت و ساده جهت کاهش تعداد آزمایشات به طور هدفمند و به دست آوردن آزمایشات بهینه برای نتایج در نظر گرفته شده می‌باشد. تا کنون در فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریز جرقه با جریان مستقیم دانسیته جریان، غلظت الکترولیت و زمان از جمله عوامل موثر بر مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش برآورد شده‌اند. بدین منظور در این تحقیق، با انتخاب چهار فاکتور دانسیته جریان، غلظت  $\text{NaF}$  و  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  و زمان فرآیند به عنوان پارامترهای تاثیرگذار بر نتایج آزمایش و انتخاب ۳ سطح برای هر کدام سعی شده است که بتوان آزمایشات و فاکتورهای بهینه در جهت دستیابی به بالاترین میزان مقاومت خوردگی و کمترین زاویه تماس را به دست آورد.

پوشش‌های سرامیکی [۷] و کامپوزیتی [۸] اشاره کرد. جهت اعمال پوشش‌های سرامیکی نیز تکنیک‌های مختلفی پیشنهاد شده‌اند که از جمله آن‌ها روش‌های الکتروشیمیایی [۹] و شیمیایی [۱۰] می‌باشند. تکنیک اکسیداسیون ریز جرقه در این بین یک روش الکتروشیمیایی می‌باشد که به تازگی جهت کاربردهای مختلف مهندسی مورد اقبال قرار گرفته است [۱۱-۱۲]. توسط این تکنیک می‌توان یکسری پوشش‌های چسبنده سرامیکی را جهت افزایش مقاومت به خوردگی منیزیم و نیز تغییر بسیاری از خواص سطحی آن تولید کرد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای منیزیم با این گونه پوشش‌ها در زمینه ساخت ایمپلنت‌های استخوانی جهت تثبیت استخوان‌های شکسته می‌باشد [۱۳]. به طوری که در تحقیقات گذشته جهت این کاربرد، هر سه پارامتر خوردگی [۱۴]، زبری سطح [۱۵] و نیز آبدوستی سطح [۱۶] به عنوان عوامل اساسی در بحث زیست سازگاری آن‌ها ذکر شده است.

تاکنون در زمینه بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه آلیاژهای تیتانیوم و منیزیم تحقیقات چندی صورت گرفته است که اکثر آن‌ها بر بهینه سازی مقاومت

جدول (۱): آرایه ارتوگونال  $L_9$  تاگوچی به همراه نتایج مربوط به هر آزمایش

شماره آزمایش	دانسیته جریان ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	غلظت $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (g/L)	غلظت NaF (g/L)	زمان (دقیقه)	مقاومت پلاریزاسیون (Rp)(K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	زاویه تماس قطره آب
۱	۰/۰۲	۷	۴	۱۰	۱/۰۲۶۸	۶۴/۶۸
۲	۰/۰۲	۱۰	۵	۲۰	۰/۶۴۱۹۴	۲۲/۲۱
۳	۰/۰۲	۱۳	۶	۳۰	۴/۹۲۶۵	۲۰/۶
۴	۰/۰۵	۷	۵	۳۰	۲۲۵/۲۸	۴۳/۳۱
۵	۰/۰۵	۱۰	۶	۱۰	۱۵/۴۹۷	۲۹/۷۲
۶	۰/۰۵	۱۳	۴	۲۰	۶/۹۷۶	۲۴/۰۶
۷	۰/۰۷	۷	۶	۲۰	۷۳/۴۶۳	۱۲/۸۲
۸	۰/۰۷	۱۰	۴	۳۰	۱۷/۲۳	۹/۸۱
۹	۰/۰۷	۱۳	۵	۱۰	۱۰/۶۳	۳۳/۹۸

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، نمونه های مکعب مستطیل شکل به ابعاد (۳×۳×۶۰mm) از ورق نورد و آنیل شده آلیاژ AZ31 با ترکیب (۲/۵۵۴-Al-۱/۱۱۹-Zn-۰/۳۶۶-Mn-۰/۰۱۴-Si-۰/۰۱۴-Cu) و بقیه منیزیم) جهت انجام فرآیند پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های آزمایش همگی در ابتدا تا سمباده ۱۰۰۰ تحت آماده سازی قرار گرفته اند و سپس در حمام التراسونیک الکل و استون، چربی زدایی شده اند. جهت طراحی آزمایش تاگوچی و با در نظر گرفتن ۴ فاکتور دانسیته جریان، غلظت Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>، غلظت NaF و زمان و ۳ سطح برای هر فاکتور از آرایه اورتوگونال L<sub>9</sub> استفاده شد به طوری که در جدول (۱) نحوه ترتیب انجام آزمایشات آورده شده است. برای انجام فرآیند پوشش دهی از یک منبع تغذیه DC با ولتاژ ۶۰۰ ولت و ۲۰ آمپر استفاده شده است. هم چنین دمای الکترولیت در تمامی ۹ آزمایش در محدوده ۲۳-۵۰ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شده و نیز بعد از اتمام فرآیند تمام نمونه ها توسط آب مقطر شسته شده و در دمای محیط خشک شدند. مقاومت به خوردگی نمونه های آزمایش با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و توسط دستگاه EG&G مدل ۲۷۳ آمپر در محدوده پتانسیل ۰/۶ ولت بالای پتانسیل مدار باز و ۰/۳ ولت

پایین پتانسیل مدار باز و با نرخ روش  $0.5 \text{ mV/s}$  محاسبه گردید. هم چنین جهت تعیین بهتر رفتار خوردگی نمونه های آزمایش و نیز نقش هر یک از بخش های پوشش در ایجاد مقاومت به خوردگی، آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده ی فرکانس ۱۰۰ میلی هرتز الی ۱۰ کیلو هرتز، در پتانسیل مدار باز نمونه ها و با دامنه ی تغییرات ولتاژ ۱۰ میلی ولت انجام گردید. سل مورد استفاده در تمامی آزمایشات خوردگی شامل الکترود کالومل اشباع به عنوان مرجع و پلاتین به عنوان الکترود کمکی بوده است به طوری که برای تمام آزمایشات خوردگی ۹ گانه در این تحقیق از محلول r-SBF با ترکیب موجود در جدول (۲) در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد استفاده گردید [۱۸]. جهت سنجش زبری سطحی نمونه ها از دستگاه تست زبری تماسی با دقت ۰/۰۱ میکرومتر استفاده گردید و زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ها نیز توسط سیستم اندازه گیری زاویه تماس مدل QCA-15Plus مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه ترکیب شیمیایی سطحی نمونه ها با استفاده از دستگاه طیف سنج پراش پرتو ایکس و توسط اشعه Cu K<sub>α</sub> و در محدوده زاویه ۲۰ تا ۹۰ درجه انجام گردید. در ادامه هم چنین مورفولوژی سطحی پوشش ها نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega Tscan مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول (۲): غلظت یونی محلول شبیه ساز بدن (r-SBF)

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	غلظت یونی (میلی مولار)
۰/۵	۱۲۵	۲۷	۱	۲/۵	۱/۵	۵	۱۴۲	r-SBF

## ۳- نتایج و بحث

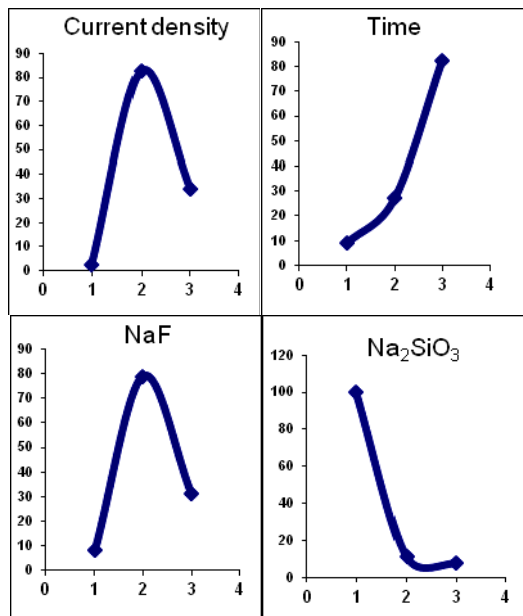
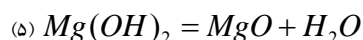
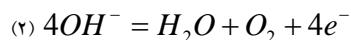
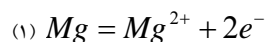
همان گونه که در جدول شماره (۲) مشاهده می شود، چگونگی چیدمان پارامترهای آزمایش برای هر یک از ۹ آزمایش تاگوچی و نتایج مربوط به هر یک از آنها نشان داده شده است. چگونگی روند پاسخ فاکتورهای مختلف بر روی خوردگی و زاویه تماس سطحی از طریق محاسبه متوسط نتایج

مربوط به هر فاکتور برای یک سطح مشخص به دست آمده است. هم چنین در شکل (۱) میزان سهم مشارکت و اثر بخشی هر فاکتور از طریق محاسبه ماکزیمم اختلاف بین دو سطح هر فاکتور برای یک نتیجه مورد نظر نشان داده شده است.

### ۳-۱ بررسی رفتار خوردگی

همان گونه که در شکل (۱) مشاهده می شود موثرترین فاکتور بر

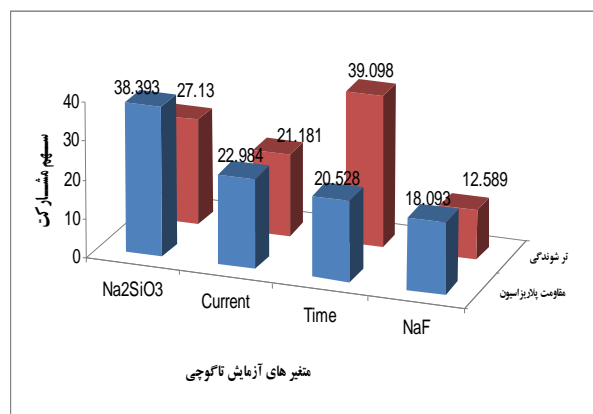
واکنش‌های ۱ الی ۵ [۱۹] با شروع فرآیند پوشش دهی ابتدا حل شدن منیزیم زیرلایه رخ داده و سپس در ادامه تجمع حباب‌های اکسیژن در مجاورت آنند و در نهایت مشارکت یون‌های زیر لایه و الکترولیت و تشکیل پوشش محافظ (واکنش‌های ۳ الی ۵) صورت خواهد گرفت.



شکل (۲): اثر هر یک از متغیرهای آزمایش تاگوجی بر روی میزان متوسط مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها

با افزودن میزان غلظت نمک سیلیکات سدیم در حمام الکترولیت، یون‌های  $SiO_3^{2-}$  بیشتری در مجاورت آنند فراهم شده و در نتیجه واکنش ۴ به سمت تشکیل بیشتر فاز فورستریت پیش خواهد رفت. بدین ترتیب مطابق شکل (۳) میزان فاز انستاتیت ( $MgSiO_3$ ) در پوشش کم خواهد شد. از آنجا که رفتار فاز فورستریت در محلول خورنده شبیه ساز بدن<sup>۲</sup>،

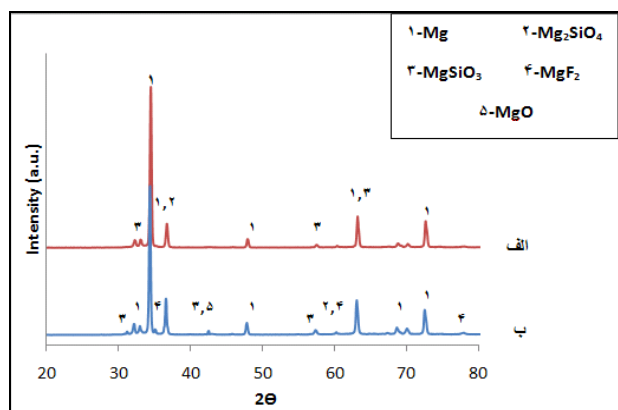
روی مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) نمونه‌های آزمایش، غلظت  $Na_2SiO_3$  می‌باشد به طوری که سهم مشارکت فاکتورهای دیگر به ترتیب برای دانسیته جریان، زمان و غلظت  $NaF$  کاهش می‌یابد. در بین آزمایشات انجام شده نمونه ۴ که دارای بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد، حاوی کمترین میزان غلظت  $Na_2SiO_3$  بوده به طوری که با توجه به نتایج آماری به دست آمده، با افزایش میزان غلظت  $Na_2SiO_3$ ، میزان متوسط  $R_p$ ، کاهش خواهد یافت. مطابق شکل (۲)، اثرات فاکتورهای دانسیته جریان و غلظت  $NaF$  بر روی مقاومت پلاریزاسیون تقریباً یکسان بوده به طوری که با افزایش سطح این فاکتورها از ۱ به ۲ ابتدا مقاومت افزایش یافته و سپس با افزایش سطح از ۲ به ۳، میزان آن کاهش خواهد یافت. اثر فاکتور زمان نیز بر روی میزان مقاومت پلاریزاسیون با افزایش سطح آزمایشات به صورت صعودی می‌باشد.



شکل (۱): میزان سهم مشارکت هر یک از فاکتورهای آزمایش تاگوجی بر روی مقاومت پلاریزاسیون و ترشوندگی نمونه‌ها

از آنجایی که آنالیز واریانس داده‌های آزمایش خوردگی، فاکتور غلظت  $Na_2SiO_3$  را به عنوان موثرترین عامل برآورد کرده است و حد کمینه آن نیز در آزمایش بهینه مورد استفاده قرار گرفته است، کاهش مداوم مقاومت پلاریزاسیون با افزایش سطوح غلظت  $Na_2SiO_3$  را می‌توان به کاهش درصد فاز فورستریت، ( $Mg_2SiO_4$ )، در داخل پوشش نسبت داد. طبق

تخریب پذیر می باشد [۲۰] در نتیجه درصد بیشتر فاز فورستريت و کمتر بودن میزان فاز انستاتيت منجر به تخریب سریع تر پوشش در حین فرآیند خوردگی خواهد شد.



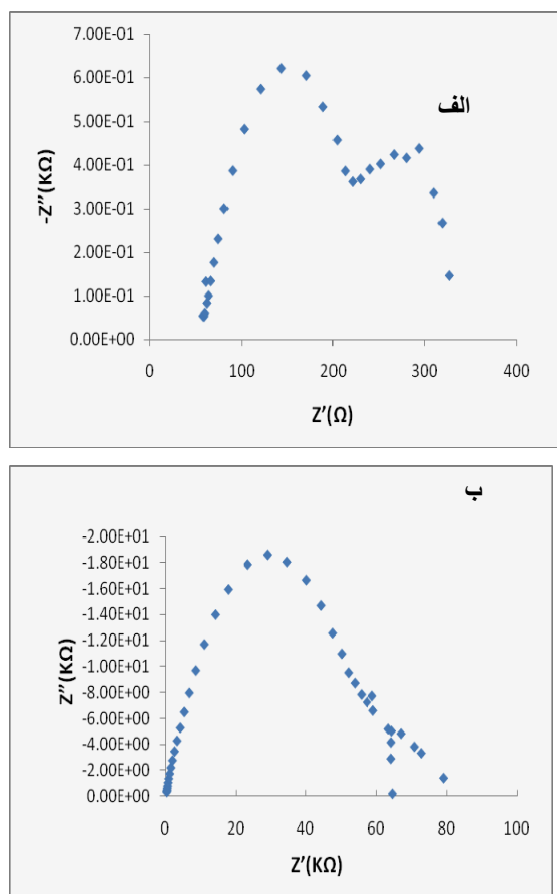
شکل (۳): آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه های آزمایش تاگوچی: الف) کمترین و ب) بیشترین مقاومت به خوردگی

خوردگی و پتانسیل شکست لایه سیلیکاتی محافظ برای نمونه ۴ بسیار بیشتر از نمونه ۲ می باشد که این امر نشان دهنده ی اثر محافظتی بیشتر پوشش ایجاد شده در برابر نفوذ محیط خوردنده برای نمونه ۴ در مقایسه با نمونه ۲ می باشد.

هم چنین با بررسی رفتار الکتروشیمیایی بخش های مختلف پوشش اعمالی و شبیه سازی آن ها توسط مدار معادل موجود در شکل (۵)، منحنی نایکوئیست مربوط به آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه ی ۴ آزمایش تاگوچی و نیز منیزیم زیر لایه مطابق شکل (۶) رسم شده اند. همان طور که دیده می شود برای منحنی نایکوئیست نمونه ی ۴ به دلیل حضور دو ماکزیمم نسبی در این منحنی، پوشش ایجاد شده دارای رفتار دو لایه ای می باشد. با توجه به نتایج حاصل از فیت کردن منحنی های نایکوئیست مطابق جدول (۴) و بر اساس مدار معادل موجود در شکل (۵)، مقاومت لایه بیرونی (مجاور الکترولیت) برای این نمونه بیشتر از مقاومت لایه درونی (مجاور زیر لایه) بوده که این امر نیز در واقع نشان دهنده ی تاثیر بیشتر لایه متخلخل بیرونی در محافظت از خوردگی کل پوشش می باشد. با مقایسه مقاومت این منحنی برای نمونه ی (۴) و نیز نمونه ی منیزیمی بدون پوشش، تاثیر فراون پوشش سیلیکاتی بر روی هر یک از دو مقاومت لایه متخلخل بیرونی و نیز لایه درونی مشاهده خواهد شد، به طوری که مقاومت لایه متخلخل بیرونی از میزان ۵۸۷۴۹ اهم برای نمونه ۴ به میزان ۱۷۸۰/۲ اهم برای نمونه ی منیزیمی بدون پوشش افت خواهد کرد. لازم به ذکر است که مقاومت لایه درونی برای نمونه شماره ۴ مربوط به لایه محافظ متراکم در فصل مشترک زیر لایه و پوشش متخلخل و برای نمونه ی منیزیمی مربوط به مقاومت حاصل از تجمع محصولات خوردگی در سطح نمونه می باشد.

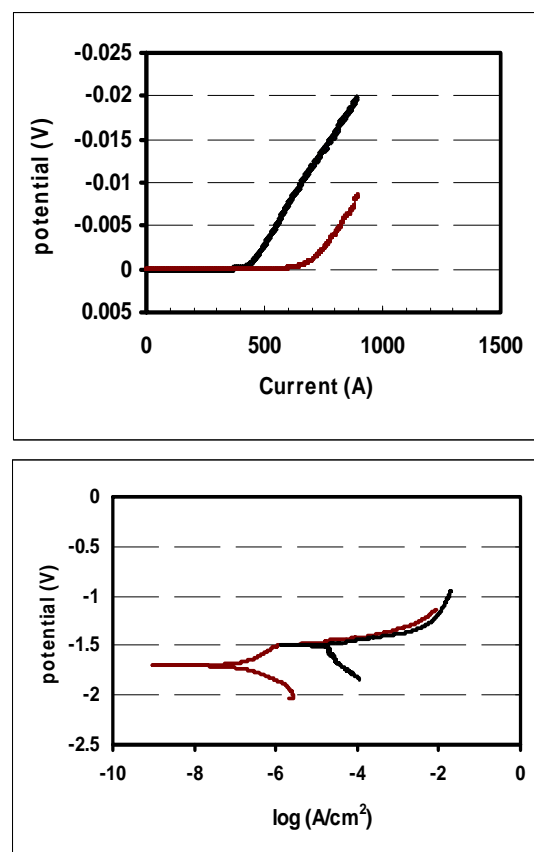
هم چنین با مطالعه جدول (۴) دیده می شود که اختلاف بین مقاومت لایه درونی و بیرونی در آلیاژ منیزیم بسیار کمتر از نمونه ی حاوی پوشش سیلیکاتی می باشد. این امر در واقع نشان دهنده ی عدم محافظت لایه رویین تشکیل شده بر روی سطح منیزیم از نفوذ محیط خوردنده می باشد در حالی که برای نمونه

از طرفی دیگر با کاهش غلظت نمک  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  در داخل الکترولیت نمونه ۴، یون های سیلیکات کمتری در دسترس یون های  $\text{Mg}^{2+}$  جهت ترکیب قرار می گیرند و بدین ترتیب علاوه بر تمایل بیشتر جهت تشکیل فاز انستاتیت، یون های  $\text{F}^-$  بیشتری (با وجود یکسان بودن غلظت  $\text{NaF}$  در هر دو الکترولیت) با منیزیم واکنش داده و در نتیجه میزان فاز  $\text{MgF}_2$  در پوشش افزایش خواهد یافت. با توجه به تحقیقات دیگر محققان، فاز  $\text{MgF}_2$  یک فاز مقاوم به خوردگی با پایداری شیمیایی بالا در محیط های خوردنده حاوی کلر می باشد. در نتیجه حضور این فاز در داخل پوشش منجر به افزایش مقاومت به خوردگی پوشش خواهد شد [۲۱]، به طوری که در شکل (۴) منحنی پلاریزاسیون نمونه ۲ و ۴ به ترتیب با کمترین و بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون نشان داده شده است. مطابق شکل (۴) منحنی پلاریزاسیون نمونه ۴ به میزان ۱۰۰ واحد به سمت چپ انتقال یافته است که این امر به معنای کاهش نرخ خوردگی نمونه ۴ در مقایسه با نمونه ۲ می باشد. در جدول (۳) نتایج کامل به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون برای هر دو نمونه ۲ و ۴ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود اختلاف بین پتانسیل



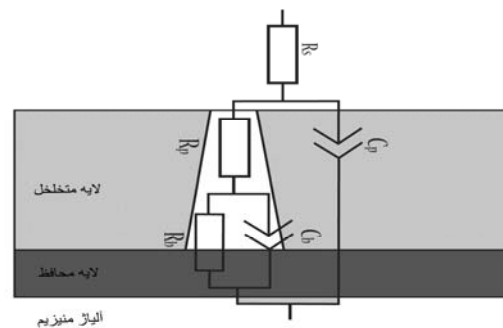
شکل (۴): منحنی نایکوئیست مربوط به: الف) منیزیم زیر لایه و ب) نمونه ی ۴ آزمایش تاگوجی

شماره ۴ آزمایش تاگوجی لایه سیلیکاتی می تواند به خوبی از نفوذ محیط خورنده به سمت زیر لایه محافظت به عمل آورد.



شکل (۴): منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه های ۴ بیشترین و ۲ کمترین مقاومت پلاریزاسیون در آزمایش تاگوجی. قرمز: نمونه ۴ و مشکی: نمونه ۲

علاوه بر موارد ذکر شده در بالا اختصاص بیشترین میزان مقاومت خوردگی برای نمونه ۴ در بین ۹ نمونه آزمایش تاگوجی را می توان به کمتر بودن میزان زبری سطح آن در مقایسه با سایر نمونه ها نسبت داد. در جدول (۵) با مشاهده پروفایل زبری سطح نمونه ی ۴ با مقاومت  $225/28 K\Omega$  و با کمترین میزان زبری متوسط و نمونه ی ۸ با مقاومت  $17/23 K\Omega$  و با بیشترین میزان زبری متوسط، می توان دریافت که متوسط اختلاف قله تا دره،  $(R_t)$ ، در پروفایل زبری نمونه ۴ کمتر از نمونه ۸ می باشد. این اختلاف را می توان از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح این دو نمونه نیز مشاهده کرد به طوری که همان طور که در شکل (۷) دیده



شکل (۵): مدار معادل پیشنهادی جهت فیت کردن نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

خواهد شد. این رفتار برای آلیاژهایی مانند AZ31 که خوردگی غالب در آن‌ها خوردگی حفره‌ای می‌باشد، بیشتر بروز پیدا می‌کند. همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌های ۴ و ۸ دیده می‌شود، شکل (۸)، تعداد حفره‌های به وجود آمده بعد از آزمون پلاریزاسیون بسیار کمتر از نمونه ۸ می‌باشد که این امر تصدیقی بر گفته فوق می‌باشد.

می‌شود، در نمونه مربوط به آزمایش ۸ تاگچی به دلیل اعمال دانسیته جریان بالاتر شدت جرقه‌ها و متعاقباً اختلاف بین سطح تخلخل‌های ایجادی تا حدی افزایش یافته است. هر چه قدر که این اختلاف و در واقع اختلاف بین قله- دره در پروفایل زبری بیشتر باشد، سطح موثر در دسترس برای محیط خورنده بیشتر شده و متعاقباً نقاط مفروض برای بروز خوردگی حفره‌ای بیشتر

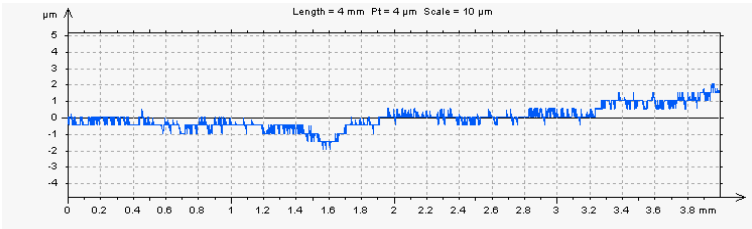
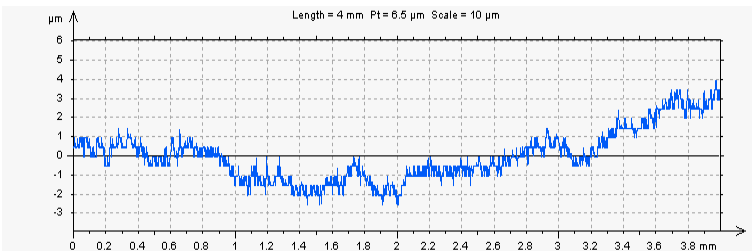
جدول (۳): نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای نمونه مربوط به آزمایش ۲ و ۴ تاگچی

نمونه	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{bd}-E_{corr}$ (mV)
شماره ۴	۱۷۰۳/۲	۴/۰۷۰۵E-۸	~۲۰۰
شماره ۲	۱۴۹۷	۱/۲۷۸۵E-۵	~۱۰

جدول (۴): نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه مربوط به آزمایش ۴ تاگچی و منیزیم زیر لایه

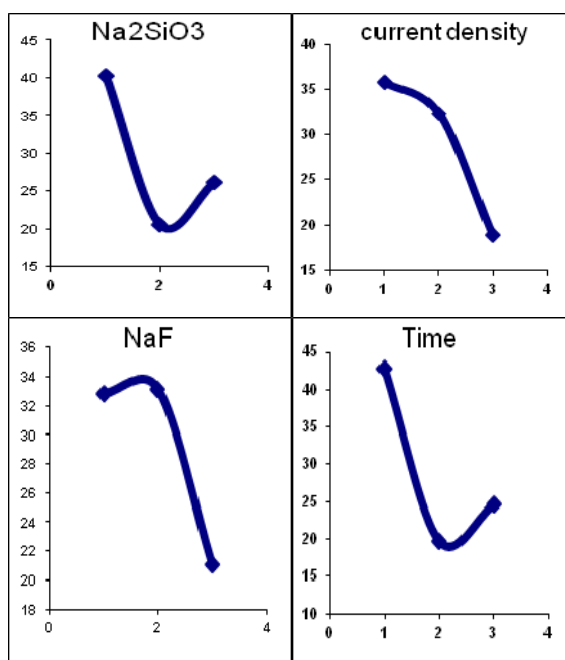
نمونه	$R_{S_2}$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	$R_{E_2}$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub> -T	CPE <sub>1</sub> -P	$R_1$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>2</sub> -T	CPE <sub>2</sub> -P
منیزیم زیر لایه	۶۰/۷۶	۱۸۰/۲	۳/۲۶۷۳E-۵	۰/۷۵۷۱	۹۳/۵۹	۰/۰۰۱۴۰۱۷	۰/۸۹۱۶۶
شماره ۴	۲۱۷/۱	۵۸۷۴۹	۳/۹۰۹۷E-۷	۰/۶۷۳۸۱	۱۰۰۰۰	۵/۸۰۵۵E-۵	۰/۸۶۰۸۳

جدول (۵): نتایج زبری سطحی به همراه پروفایل نمونه‌های مربوط به آزمایش ۴ و ۸ تاگچی

نمونه	$R_a$ (μm)	$R_q$ (μm)	$R_z$ (μm)	پروفایل زبری
شماره ۴	۰/۱۵۳	۰/۲	۱/۵۳	
شماره ۸	۰/۲۶۳	۰/۳۳۴	۲/۲۴	



شکل (۸): تصاویر ماکروسکوپی از تعداد و نحوه حفره‌ها در سطح نمونه‌های مربوط به آزمایش ۲ و ۴ تاگوجی پس از آزمون پلاریزاسیون



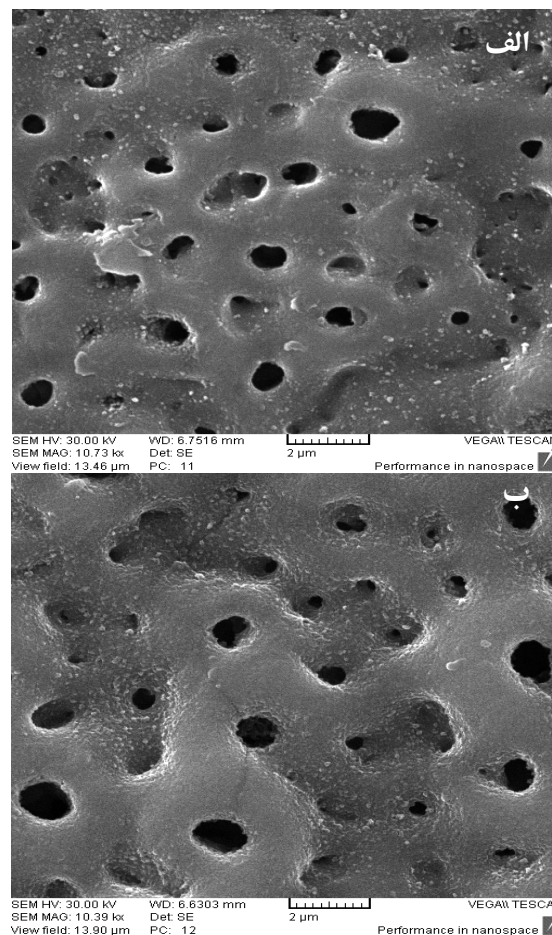
شکل (۹): اثر هر یک از متغیرهای آزمایش تاگوجی بر روی میزان ترشوندگی سطح نمونه‌ها

مطابق شکل (۹) با بررسی اثر فاکتورهای موثر بر روی زاویه تماس آزمایش‌های (۹) گانه و تحلیل واریانس آن‌ها مشخص می‌شود که در اینجا زمان دارای بیشترین میزان سهم مشارکت می‌باشد و اثر ترتیبی سایر فاکتورها به صورت غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ، دانسیته جریان و غلظت NaF کاهش می‌یابد.

### ۲-۳ بررسی میزان زاویه تماس قطره آب<sup>۳</sup> با سطح نمونه‌ها

برای دستیابی به کمترین میزان زاویه تماس با سطح نمونه‌های آزمایش نیز، با توجه به تحلیل واریانس نتایج آزمایش‌های تاگوجی آزمایش شامل سطوح ۲، ۳، ۲، ۳ به ترتیب برای دانسیته جریان، غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ، غلظت NaF و زمان دارای کمترین میزان زاویه تماس می‌باشد. این آزمایش در بین ۹ مورد آزمایش طراحی شده تاگوجی قرار ندارد ولی با این وجود در محدوده آزمایش ۷ که دارای یکی از کمترین میزان زاویه تماس می‌باشد قرار گرفته است، به طوری که با تغییر غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  از سطح ۱ در آزمایش ۷ به سطح ۲، زاویه تماس مینیمم خواهد شد که دلیل این امر در روند کاهشی میزان متوسط زاویه تماس برای فاکتور  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  از سطح ۱ به ۲ و سپس از ۲ به ۳ موجود در

شکل (۹) مشهود می‌باشد.



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فوقانی نمونه‌های

مربوط به آزمایش: الف) ۴ و ب) ۸ تاگوجی



#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریز جرقه برای نمونه‌های منیزیمی و در حمام سلیکاتی انجام گردید و در نهایت فرآیند بهینه سازی پارامترهای فرآیند توسط روش طراحی آزمایش تاگوجی مورد بررسی قرار گرفت. پس از در نظر گرفتن ۴ پارامتر غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ، غلظت  $\text{NaF}$ ، دانسیته جریان و زمان برای فرآیند پوشش دهی و انتخاب ۳ سطح برای هر کدام مشخص شد که برای دستیابی به بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون، پارامتر غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  موثرترین عامل می‌باشد در حالی که با کاهش آن میزان فاز فورستریت کاهش یافته و در عین حال میزان بیشتری فاز  $\text{MgF}_2$  داخل پوشش ایجاد خواهد شد و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد. هم‌چنین برای دستیابی به کمترین زاویه تماس نیز پارامتر زمان به عنوان تاثیرگذارترین عامل در نظر گرفته شده است. به‌طوریکه پارامتر زمان بر روی میزان زاویه تماس براساس تغییر زبری و در نتیجه تغییر میزان آبدوستی سطح اثرگذار بوده است.

#### ۵- مراجع

- [1] G. Hua Lv, H. Chen, L. Li, E. Niu, "Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Process on AZ91D Magnesium Alloy", *Current Applied Physics*, Vol. 9, PP. 126-130, 2009.
- [2] R.F. Zhang, S.F. Zhang, "Formation of Micro-Arc Oxidation Coatings on AZ91HP Magnesium Alloys", *Corrosion Science*, Vol. 51, PP. 2820-2825, 2009.
- [3] X. GU, Y. ZHENG, J. Front, "A Review on Magnesium Alloys as Biodegradable Materials", *Materials Science China*, Vol. 4(2), PP. 111-115, 2011.
- [4] S. Zhang, J. Li, Y. Song, C. Zhao, "In Vitro Degradation, Hemolysis and MC3T3-E1 Cell Adhesion of Biodegradable Mg-Zn alloy", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, PP. 1907-1912, 2009.
- [5] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, "Biodegradable Behaviors of AZ31 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, PP. 1039-1045, 2009.
- [6] H.Wong, Kelvin W.K. Y.K. On Lam, V. Tam, "A Biodegradable Polymer-Based Coating to Control the Performance of Magnesium Alloy Orthopaedic Implants", *Biomaterials*, Vol. 31, PP. 2084-2096, 2010.

در بحث زاویه تماس دلیل مشارکت بیشتر فاکتور زمان نسبت به سایر فاکتورها بر روی متوسط زاویه تماس نمونه‌ها را اینگونه می‌توان تحلیل کرد که با گذشت زمان و افزایش آن از ۱۰ به ۲۰ دقیقه، شدت جرقه‌های فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه بر روی سطح افزایش یافته است. با افزایش شدت جرقه‌ها و بزرگ شدن سایز آن‌ها میزان وحجم اکسید مذاب خارج شده از مرکز کانال پلازما به اطراف نیز افزایش یافته و در نتیجه این امر منجر به خشن‌تر شدن سطح نمونه‌ها خواهد شد. این افزایش زبری با توجه به رابطه ۶ (رابطه ونزل)<sup>(۴)</sup> [۲۲]، منجر به کاهش زاویه تماس نمونه شده به‌طوریکه در رابطه ونزل، سطوح آبدوست با افزایش میزان زبری آن‌ها، آبدوست‌تر خواهد شد.

(۶) رابطه ونزل

$$\cos(\theta) = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos(\alpha)$$

پارامتر  $I$  بیانگر نسبت سطح نمونه (معرف زبری سطح)،  $\gamma_{SV}$ ،  $\gamma_{SL}$  و  $\gamma_{LV}$  به ترتیب بیان گر میزان انرژی فصل مشترک در واحد سطح برای سطوح جامد-بخار، جامد-مایع و مایع-بخار بوده و  $\alpha$  زاویه تماس سطح صاف می‌باشد. از آنجا که به طور کل سطوح حاوی فورستریت به عنوان سطوح هیدروفیل به حساب می‌آیند در نتیجه با افزایش زبری، میزان آبدوستی سطح افزایش خواهد یافت. هم‌چنین با گذشت زمان، امکان تشکیل بیشتر فاز فورستریت و افزایش آبدوستی سطح وجود خواهد داشت. دلیل این امر یکسان بودن تقریبی رفتار زاویه تماس نمونه‌های آزمایش برای پارامترهای غلظت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  و زمان می‌باشد. با افزایش بیشتر زمان فرآیند پوشش دهی از ۲۰ به ۳۰ دقیقه، امکان حل شدن پوشش در اثر اسیدی شدن الکترولیت وجود خواهد داشت به‌طوریکه احتمالاً منجر به کاهش میزان فاز فورستریت سطح و متعاقباً افزایش زاویه تماس سطح خواهد شد، که البته این افزایش زاویه تماس مطابق شکل (۷) چندان محسوس و زیاد نمی‌باشد.

- [16] Y. Xin, J. Jiang, K. Huo, G. Tang, "Corrosion Resistance and Cytocompatibility of Biodegradable Surgical Magnesium Alloy Coated with Hydrogenated Amorphous Silicon, *Journal of Biomedical Materials Research A*, PP. 717-726, 2008.
- [17] Z. Shu-fang, H. Guang-hui, Z. Rong-fa, "Effects of Electric Parameters on Corrosion Resistance of Anodic Coatings Formed on Magnesium Alloys" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, PP. 660-664, 2011.
- [18] A. Seyfoori, S. Mirdamadi, A. Khavandi, Z. Seyed Raufi, "Biodegradation Behavior of Micro-Arc Oxidized AZ31 Magnesium Alloys Formed in Two Different Electrolytes", *Applied Surface Science*, Vol. 261, PP. 92-100, 2012
- [19] L. Zhao, C. Cui, Q. Wang, "Growth Characteristics and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on Pure Magnesium for Biomedical Applications", *Corrosion Science*, Vol. 52, PP. 2228-2234, 2010
- [20] M. Kharaziha, M.H. Fathi, "Synthesis and Characterization of Bioactive Forsterite Nanopowder", *Ceramics International*, Vol. 35, PP. 2449-2454, 2009.
- [21] H. Chen, G.H. Lv, G.L. Zhang, H. Pang, X.Q. Wang, "Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidized AZ31 Magnesium Alloy in Silicate Solutions with Different Additives", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, PP. S32-S35, 2010.
- [22] M.R. Bayati, Roya Molaei, Amir Kajbafvala, Saeid Zanganeh, "Investigation on Hydrophilicity of Micro-Arc Oxidized TiO<sub>2</sub> Nano/Micro-Porous Layers", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, PP. 5786-5792, 2010.
- [7] D. Xue, Y. Yun, M.J. Schulz, "Corrosion Protection of Biodegradable Magnesium Implants Using Anodization", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 31, PP. 215-223, 2011.
- [8] J. H. Gao, X.Y. Shi, B. Yang, S.S. Hou, "Fabrication and Characterization of Bioactive Composite Coatings on Mg-Zn-Ca Alloy by MAO/sol-gel", *Materials in Medicine*, Vol. 22, PP. 1681-1687, 2011.
- [9] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, "Electrodeposition of Hydroxyapatite Coating on AZ91D Magnesium Alloy for Biomaterial Application", *Materials Letters*, Vol. 62, PP. 3276-3279, 2008.
- [10] S. Hiromoto, A. Yamamoto, "High Corrosion Resistance of Magnesium Coated with Hydroxyapatite Directly Synthesized in an Aqueous Solution", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, PP. 7085-7093, 2009.
- [11] Y.M. Wang, F.H. Wang, M.J. Xu, B. Zhao, L.X. Guo, "Microstructure and Corrosion Behavior of Coated AZ91 Alloy by Microarc Oxidation for Biomedical Application", *Applied Surface Science*, Vol. 255, PP. 9124-9131, 2009.
- [12] H. Luo, Q. Cai, B. Wei, B. Yu, D. Li, "Effect of (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> Concentrations on Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ91D magnesium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 464, PP. 537-543, 2008.
- [13] H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, "In Vitro Degradation and Mechanical Integrity of Mg-Zn-Ca alloy Coated with Ca-deficient Hydroxyapatite by the pulse Electrodeposition Process", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, PP. 1743-1748, 2010.
- [14] X.N. Gu, N. Li, W.R. Zhou, Y.F. Zheng, "Corrosion Resistance and Surface Biocompatibility of a Microarc Oxidation Coating on a Mg-Ca alloy", *Acta Biomaterialia*, Vol. , PP. 2010.
- [15] L. Ponsoneta, K. Reybiera, N. Jaffrezic, "Relationship Between Surface Properties (Roughness, Wettability) of Titanium and Titanium Alloys And Cell Behavior", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 23, PP. 551-560, 2003.

## ۶- پی نوشت

- 1- Resistance polarization
- 2- Simulated body fluid
- 3- Water contact angle
- 4- Wenzel equation