

اصلاح پوشش بر پایه‌ی هیدروکسی آپاتیت در حضور زیرکونیوم برای کاربرد ایمپلنت: خوردگی، ساختار و

مطالعات سطحی

سارا کاظمی^۱، حسین عیوض محمدلو^{۲*}، حمید یگانه^۳

۱- دانشکده‌ی مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲- گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
۳- گروه پلی یورتان، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۸/۱۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۱۰/۲۵

در این پژوهش برای بهبود خواص ضدخوردگی پوشش هیدروکسی آپاتیت، از زیرکونیوم به عنوان افزودنی در غلظت‌های متفاوت (۰/۱، ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر) در محلول پوشش هیدروکسی آپاتیت استفاده گردیده است. ویژگی‌های سطحی و خواص الکتروشیمیایی پوشش‌ها با نمونه‌های منیزیم بدون پوشش و منیزیم با پوشش هیدروکسی آپاتیت بهینه مقایسه می‌گردد. نمونه‌های منیزیم AZ31 پس از آماده‌سازی سطحی، توسط محلول متشکل از هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیوم با غلظت‌های متفاوت هگزا فلوروزیرکونیک اسید پوشش داده شده‌اند. رفتار خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون جریان مستقیم در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید بررسی گردید. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که بهترین عملکرد خوردگی مربوط به نمونه با غلظت زیرکونیوم ۱ گرم بر لیتر در محلول است. مقاومت پلاریزاسیون این نمونه $870 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است که در مقایسه با نمونه‌ی با پوشش هیدروکسی آپاتیت بهبود قابل توجهی یافته است. کمترین چگالی جریان خوردگی ($0.79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) در بین تمامی نمونه‌ها نیز مربوط به این نمونه است. برای بررسی ریخت‌شناسی و ارزیابی ترکیب پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکس استفاده گردید. نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی تشکیل کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت و لایه‌ی آمورف زیرکونیوم را تایید نمودند. در جهت تکمیل مطالعات سطحی نمونه‌ها آزمون زاویه تماس انجام گردید. با افزودن زیرکونیوم به هیدروکسی آپاتیت به میزان ۱ گرم بر لیتر زاویه تماس قطره‌ی آب با سطح نمونه ۱۰ درجه افزایش یافته است که نشان می‌دهد سطح نمونه آب‌گریز تر گردید که تایید کننده‌ی خواص ضدخوردگی بهتر است.

هیدروکسی آپاتیت، خوردگی، آماده‌سازی سطح، ایمپلنت، زیرکونیوم، مایع شبیه‌ساز بدن.

واژگان کلیدی

Modification of Hydroxyapatite-based coating in the presence of Zirconium for implant application: Corrosion, Structure and Surface study

Sara Kazemi¹, Hossein Eivaz Mohammadloo², Hamid Yeganeh³

1-Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2-Colour, Resin & Surface Coatings Dept., Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

3-Polyurethanes Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

Abstract

In this study, to improve the anti-corrosion properties of hydroxyapatite coating, zirconium has been used as an additive in different concentrations (0.1, 1 and 10 g/lit) in hydroxyapatite solution with optimal concentration and pH. The surface and electrochemical properties of coatings are compared with uncoated magnesium and magnesium covered by hydroxyapatite samples. AZ31 magnesium was immersed in a solution of hydroxyapatite and zirconium with different concentrations of hexafluorozirconic acid after surface treatment. The corrosion behavior of samples was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization tests in 3.5 wt% sodium chloride solution. The results of electrochemical tests showed that the best corrosion behavior is related to the samples with 1 g/lit zirconium. The corrosion resistance of this sample is 8870 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, which is significantly improved compared to the hydroxyapatite coating. The lowest corrosion current density (0.79 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) among all samples also belongs to this coating. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray energy scattering spectroscopy (EDS) were used to study morphology and evaluate the chemical composition of coatings. The results of EDS and FE-SEM confirmed the formation of hydroxyapatite crystals and amorphous zirconium layer. Contact angle test was performed to complete the surface studies of the samples. By adding 1 g/lit of zirconium to the hydroxyapatite solution, the surface became slightly more hydrophobic, which confirms the better anti-corrosion resistance.

Keywords

Hydroxyapatite, Corrosion, Surface treatment, Implant, Zirconium, Simulated Body Fluid.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، آلیاژهای منیزیم به صورت گسترده‌ای به عنوان ایمپلنت‌های زیست تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست برای کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱،۲]. هرچند که بزرگترین چالش برای استفاده از منیزیم و آلیاژهای آن در صنایع مختلف نرخ بالای خوردگی آن‌ها است [۳،۴]. برای بهبود مقاومت خوردگی منیزیم اصلاحات سطحی استفاده گردیده است [۵]. روش‌های مختلفی برای اصلاح سطحی منیزیم مانند آندایزینگ، اصلاح با لیزر، نفوذ حرارتی و پوشش‌های تبدیلی [۶] به کار گرفته می‌شود. در بین تمام روش‌ها برای کاهش خوردگی منیزیم استفاده از پوشش‌های تبدیلی به دلیل صرفه اقتصادی و سادگی در اعمال می‌تواند بهترین گزینه باشد [۷]. اخیراً یکی از کارآمدترین راهکارها برای کاهش تخریب فلز منیزیم و جلوگیری از خوردگی آن و همچنین برای بهبود خواص زیست سازگاری، استفاده از پوشش هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ با نام اختصاری HA از خانواده‌ی کلسیم فسفات‌ها است [۸،۹]. همان‌طور که می‌دانیم هیدروکسی آپاتیت اصلی‌ترین ماده معدنی بافت استخوان است. از روش‌های گوناگونی برای اعمال این ماده‌ی معدنی بر روی فلز منیزیم استفاده می‌شود. از سوی دیگر برای اعمال پوشش، پارامترهای فرآیندی مانند دمای محلول برای غوطه‌وری، زمان اعمال پوشش و اسیدیته‌ی محلول بسیار اهمیت دارند و در نوع و اندازه کریستال‌های تشکیل شده و همچنین خواص پوشش تاثیر دارد. پژوهش‌های بسیاری برای بهینه‌سازی این پارامترها انجام گردیده است. در مطالعه افشاری و همکارانش [۱۰] پارامترهای فرآیندی بهینه‌سازی شده‌اند و خواص خوردگی و مورفولوژی سطح نهایی نمونه با پوشش بررسی گردیده است؛ لازم به ذکر است در پژوهش حاضر از غلظت، دما، زمان و اسیدیته گزارش شده برای اعمال پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی زمینه منیزیم AZ31 استفاده می‌شود.

برای بهبود خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت، یکی از روش‌ها استفاده از افزودنی‌ها است. می‌توان از آن‌ها پس^۱ یا پیش^۲ از اعمال هیدروکسی آپاتیت و یا درون محلول به صورت افزودن مستقیم^۳ استفاده کرد. افزودنی‌ها می‌توانند با تغییر در ساختار پوشش نهایی موجب بهبود خواص خوردگی و همچنین بهبود فعالیت زیستی قطعات پوشش داده شده، شوند. تاکنون افزودنی‌های پرکاربرد و گوناگونی مانند سیلان [۸]، پلی‌اکریلیک اسید [۱۱]، فیتیک اسید [۱۲]، پلی‌وینیل الکل [۱۰]، کیتوسان [۱۳] و پلی‌کاپرولاکتون [۱۴] در کنار هیدروکسی آپاتیت استفاده شده‌اند و پوشش‌های دو/ چند جزئی با خواص خوردگی و

- 1-Post-treatment
- 2-Pre-treatment
- 3-Direct addition

زیستی متفاوت را به وجود آورده‌اند. در تحقیقات پیشین هیچ‌گاه از فلزات واسطه مانند زیرکونیوم یا تیتانیوم به عنوان بهبود دهنده خواص خوردگی هیدروکسی آپاتیت استفاده نشده است. پوشش‌های بر پایه‌ی زیرکونیوم به علت زیست سازگار بودن، چسبندگی مناسب به زیرآیند و همچنین نداشتن مشکلات پوشش‌های فسفات و کرومات، در دهه‌ی اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵]. که این پوشش‌ها عموماً از طریق غوطه‌وری فلز در محلول هگزافلوروزیرکونیک اسید و نمک‌های زیرکونیوم تشکیل می‌گردد [۱۶]. در پژوهش افشاری [۱۰] از پلی‌وینیل الکل (PVA) توسط دو روش افزودن مستقیم به محلول و روش پست-تریمنت برای بهبود خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت استفاده کردند. با توجه به تصاویر میکروسکوپی و بررسی نمودارهای نایکویست نمونه‌ها؛ روش پست-تریمنت تاثیر مثبتی در بهبود خواص پوشش نداشته است. ولی در روش افزودن مستقیم، نمونه‌ی بهینه تک حمامه، هم موجب بهبود مورفولوژی سطح و هم رفتار الکتروشیمیایی پوشش هیدروکسی آپاتیت شده است. نتیجه‌گیری گردید پلی‌وینیل الکل برای روش اضافه کردن مستقیم به محلول افزودنی مناسب و موثری است. هم چنین در سال ۲۰۲۲، احدی پارسا [۱۷] و همکارانش بر روی تاثیر افزودنی وینیل تری-اتوکسی سیلان در روش پری-تریمنت پژوهش کردند. نتایج نشان داد پیش آماده‌سازی سطح توسط سیلان تاثیر مثبتی بر عملکرد خوردگی دارد و خوردگی پوشش هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد و همچنین می‌تواند به عنوان یک لایه‌ی میانی مناسب موجب چسبندگی بهتر هیدروکسی آپاتیت به سطح گردد.

در این پژوهش اثر زیرکونیوم به عنوان افزودنی در محلول هیدروکسی آپاتیت برای پوشش‌دهی بر روی منیزیم AZ31 بررسی می‌گردد و پارامتر غلظت برای افزودن زیرکونیوم در محلول پوشش مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. از آزمون‌های پلاریزاسیون جریان مستقیم و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در جهت بررسی خاصیت ضدخوردگی پوشش‌ها استفاده می‌گردد و برای تایید نتایج الکتروشیمیایی جهت مطالعات سطحی پوشش‌ها آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس و آزمون زاویه تماس انجام گردیده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

قطعات آلیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب عنصری ۳ درصد وزنی آلومینیوم، ۱ درصد وزنی روی و ۰/۳ درصد وزنی منگنز، در ابعاد $20 \times 20 \times 5$ میلی‌متر مکعب مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌های منیزیم ابتدا برای آماده‌سازی مکانیکی با کاغذ سنباده به ترتیب با مش‌بندی‌های ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شده و سطح قطعات با

الکتروشیمیایی^۱ نیز با استفاده از همان دستگاه با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز، صورت گرفت. این آزمون‌ها در یک سامانه سه الکترودی شامل الکترود کمکی از جنس پلاتین (با سطح ۱ سانتی‌متر مربع)، نمونه‌ی موردنظر به عنوان الکترود کار و نقره/نقره کلراید (۳ مولار KCl) نیز به عنوان الکترود مرجع انجام شد. برای استاندارد سازی آزمون‌ها، ۱ سانتی‌متر مربع از سطح نمونه‌ی پوشش داده شده در معرض الکترولیت قرار گرفت و سایر قسمت‌ها توسط مخلوط مذاب بیزوکس و رزین کلوپونی پوشانده شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون جریان مستقیم با غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در دمای محیط 23 ± 2 درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافل در $50 \pm$ میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. نتایج آزمون‌ها توسط نرم‌افزار نووا^۲ بررسی گردید. به منظور اطمینان از تکرار پذیری نتایج به دست آمده، هر آزمون ۳ بار تکرار شد. برای شناسایی عناصر موجود در پوشش تشکیل شده بر زیرآیند منیزیم، از طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکس^۳ (EDS) استفاده شد. بعلاوه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FE-SEM; TESCAN, MIRA III) برای بررسی ریخت شناسی سطحی نمونه‌ها پس از اعمال پوشش‌ها و همچنین برای منیزیم بدون پوشش استفاده گردید. به منظور افزایش کیفیت و بهبود رسانایی، سطح نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. رفتار آب‌دوستی و آب‌گریزی نمونه‌ها با استفاده از آزمون زاویه‌ی تماس استاتیک آب مقطر با اندازه قطره ۵ میکرولیتر در دمای محیط توسط دستگاه Jikan CAG-20 بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مکانیسم تشکیل پوشش

با توجه به مقالات، واکنش‌های الکتروشیمیایی در نواحی فعال آندی (فاز غنی از Mg) و نواحی فعال کاتدی (فاز غنی از Al) انجام می‌گیرند. از آنجایی که اسیدیته محلول پوشش در حدود ۴ است، یون‌های Mg^{2+} حاصل از واکنش آندی طبق واکنش (۱) در محلول آزاد می‌شوند. از طرف دیگر، واکنش‌های کاتدی طبق معادله‌های (۲) و (۳) به دلیل تولید یون هیدروکسیل موجب افزایش pH در نواحی کاتدی می‌شود [۲۱، ۲۰]. یون‌های هیدروکسیل تولید شده زمینه‌ی مناسبی برای هسته‌زایی هیدروکسی آپاتیت را همزمان با هیدراته شدن منیزیم سطح، فراهم می‌کنند. واکنش‌های (۴-۶) مکانیسم تشکیل هیدروکسی آپاتیت و منیزیم هیدروکسید را نشان می‌دهند

- 1-Electrochemical impedance spectroscopy
- 2-Nova
- 3-Energy-dispersive X-ray spectroscopy-EDAX
- 4-Field-Emission Scanning Electron Microscope

استون تا مرحله‌ای که هیچ آلودگی بر روی سطح نباشد، پاک می‌گردد. سپس، نمونه‌ها برای آماده‌سازی شیمیایی سطح ابتدا به مدت ۲۰ ثانیه در محلول ۱/۵ درصد وزنی HNO_3 (تهیه شده از شرکت مرک به صورت ۶۵ درصد وزنی در آب) به منظور اکسیدزدایی سطح فلز، سپس به مدت ۵ دقیقه در محلول ۱۰ درصد وزنی KOH (تهیه شده از شرکت مرک) به منظور چربی‌زدایی و در مرحله‌ی آخر به مدت ۱۰ ثانیه در محلول ۶ درصد وزنی استیک اسید (تهیه شده از شرکت مرک) برای فعال‌سازی سطح فلز منیزیم قبل از پوشش‌دهی؛ قرار داده شدند. آماده‌سازی شیمیایی فلز در محلول‌ها در دمای محیط انجام شدند و همچنین پس از هر مرحله‌ی غوطه‌وری در محلول‌های آماده‌سازی، نمونه‌ها با آب عاری از یون در دمای محیط شستشو داده شدند. شرایط آماده‌سازی شیمیایی، نوع محلول‌ها، غلظت آن‌ها و زمان غوطه‌وری هر کدام از آن‌ها بر اساس مقالات و پژوهش‌های سابق انتخاب شده است [۱۹، ۱۸].

به جهت پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده، قطعات در محلول هیدروکسی آپاتیت (HA) (امولسیون ۱۰ درصد وزنی در آب تهیه شده از شرکت پدیده زیستی نانو)، در شرایط بهینه طبق پژوهش‌های پیشین [۱۰]، با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر، اسیدیته‌ی ۴/۳، دمای 5 ± 75 درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۶۰ دقیقه با دور همزن ۴۰۰ rpm غوطه‌ور شدند.

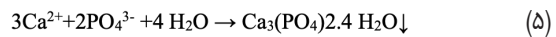
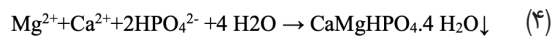
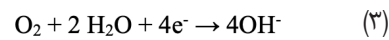
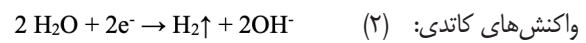
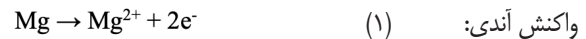
برای اصلاح خواص الکتروشیمیایی پوشش هیدروکسی آپاتیت از زیرکونیوم به عنوان افزودنی در حالت استفاده مستقیم در محلول، استفاده گردیده است. پوشش‌دهی نمونه‌ها به این صورت است که هگزافلوروزیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت سیگما آلدريج به صورت ۵۰ درصد وزنی در آب) در سه غلظت ۰/۱، ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر به محلول هیدروکسی آپاتیت با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر اضافه می‌شود و اسیدیته محلول توسط HNO_3 و NaOH بر روی ۴/۳ تنظیم می‌گردد. سپس دمای محلول به 5 ± 75 درجه‌ی سانتی‌گراد می‌رسد. قطعات منیزیم AZ31 آماده‌سازی شده به مدت ۴۵ دقیقه با دور همزن ۴۰۰ rpm در محلول حاوی زیرکونیوم و هیدروکسی آپاتیت غوطه‌ور می‌شوند و پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه در دمای محیط خشک می‌گردند.

۲-۲- تجهیزات

برای بررسی میزان مقاومت به خوردگی نمونه‌های منیزیم پوشش داده شده، از آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم^۱ استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT 302 N با آهنگ رویش ۰/۰۱ ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل $800 \pm$ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام گردید. آزمون طیف‌سنجی امپدانس

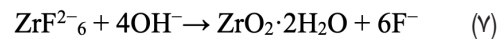
- 1-Direct current Polarization

[۲۳،۲۲]



براساس مطالعات اخیر، حلالیت هیدروکسی آپاتیت ($10^{-6} \times 1/3$ مول بر لیتر) بسیار کمتر از انحلال منیزیم هیدروکسید در آب (10^{-1} مول بر لیتر) است [۲۴]. با افزایش زمان غوطه‌وری، دسترسی سطح به یون‌های Mg^{2+} موجود در زیرلایه محدود می‌شود زیرا زیرلایه توسط هیدروکسی آپاتیت و منیزیم هیدروکسید پوشانده شده است؛ اما همچنان به صورت پیوسته یون Mg^{2+} تامین می‌شود. در نتیجه هسته‌زایی هیدروکسی آپاتیت به دلیل میزان انحلال کمتر آن در آب و دسترسی دائم به یون Mg^{2+} محتمل‌تر از ته‌نشینی منیزیم هیدروکسید است.

حال به شرح تشکیل پوشش زیرکونیوم بر روی سطح منیزیم پرداخته می‌شود؛ اخیراً لی [۲۵] و همکارانش از یک میکروالکتروکود تنگستن برای اندازه‌گیری میزان تغییرات pH در نزدیکی سطح آلیاژ در حین تشکیل پوشش تبدیلی استفاده کردند. میکروالکتروکود یک افزایش شدید در پتانسیل و هم‌چنین در pH سطحی (۲ تا ۶ واحد افزایش اسیدیته وابسته به نوع پوشش) را بلافاصله پس از شروع تشکیل پوشش نشان داد. این افزایش pH را میتوان نتیجه‌ی هیدرولیز فلورومتالات تشکیل دهنده‌ی موجود در محلول پوشش دانست که علت تشکیل لایه‌ی اصلی پوشش است. افزایش pH در نزدیکی سطح به تشکیل رسوب یک فیلم زیرکونیا هیدراته شده در بخش‌های کاتدی مطابق واکنش (۷) منجر خواهد شد.



در مراحل اولیه رشد فیلم، پوشش تبدیلی متشکل از هیدروکسیدهای فلزی خواهد شد، با این وجود زمانیکه پوشش در معرض هوا یا با پخت شدن خشک شود، هیدروکسیدها آب‌زدایی می‌شوند و به اکسید تبدیل خواهند شد [۲۶].

۳-۲- پلاریزاسیون جریان مستقیم

دانشیته جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نمونه‌های منیزیم بدون پوشش و پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت بهینه و زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت در غلظت‌های متفاوت توسط آزمون

پلاریزاسیون جریان مستقیم (DC) مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون به دلیل اعمال پتانسیل‌های زیاد نسبت به پتانسیل مدار باز کاملاً تخریبی است و با خوردگی نمونه‌ها در محیط آزمایش همراه است. شکل ۱ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌ها را در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید در دمای محیط نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمون به روش برون‌یابی تافل در جدول ۱ جمع‌آوری شده است. به طور کلی پتانسیل مثبت‌تر و جریان خوردگی کمتر نشان‌دهنده‌ی مانع فیزیکی بهتر پوشش در برابر خوردگی است [۲۷]. با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌گردد که برای نمونه‌های پوشش داده شده در مقایسه با منیزیم عاری از پوشش، یک کاهش مشهود در دانشیته جریان خوردگی رخ داده است. نتایج حاکی از آن است که تشکیل پوشش بر روی زمینه باعث ایجاد لایه‌ای محافظ و سدگونه شده که از نفوذ اکسیژن و عوامل خوردنده می‌کاهد و در نتیجه سرعت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز کاهش می‌یابد [۲۸،۲۹]. کمترین مقدار دانشیته جریان خوردگی با مقدار ۰/۷۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع مربوط به نمونه منیزیم با پوشش زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت است. برای نمونه‌های دیگر با غلظت ۰/۱ و ۱۰ گرم بر لیتر زیرکونیوم در محلول به ترتیب مقادیر ۱/۲۴ و ۲/۵۳ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع ثبت شده است.

از طرفی دیگر با مقایسه‌ی پتانسیل خوردگی نمونه‌ها مشخص می‌گردد که تمامی نمونه‌های پوشش داده شده پتانسیل مثبت‌تری نسبت به آلیاژ منیزیم دارند؛ به عبارتی این نمونه‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدارتر هستند [۳۰]. نمونه با پوشش زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت بیشترین پتانسیل را در بین نمونه‌ها دارا است. هرچند که تغییرات پتانسیل خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده اختلاف بسیار جزئی دارند اما قابل ذکر است که پتانسیل خوردگی به تنهایی نمی‌تواند تفسیر دقیقی از مقاومت در برابر خوردگی ارائه دهد. هرچه پوشش یکنواخت‌تر و سطح آن دارای نقوص کمتری باشد موجب محدود شدن دسترسی الکترولیت به زمینه‌ی فلزی می‌شود و مقادیر پتانسیل خوردگی را به مقادیر مثبت‌تر انتقال و تمایل سطح برای از دست دادن الکترون کمتر می‌شود [۳۱].

حضور برخی عناصر واسطه مانند زیرکونیوم در پوشش‌های تبدیلی موجب رویین شدن^۱ فلز می‌گردد و در قسمت آندی منحنی‌های پلاریزاسیون ناحیه‌ی رویین^۲ به وجود می‌آید [۳۳،۳۲]. با توجه به شکل ۱ مشخص است که حضور زیرکونیوم در این پوشش دوجزئی به عنوان افزودنی موجب رویین شدن فلز شده است که موجب بهبود خواص خوردگی است. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش محتوای زیرکونیوم در محلول ناحیه‌ی رویین شدن بزرگتر می‌گردد. اما به

1-passivation
2-passive

است، بالاترین بازده مربوط به نمونه با غلظت ۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم است.

۳-۳- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

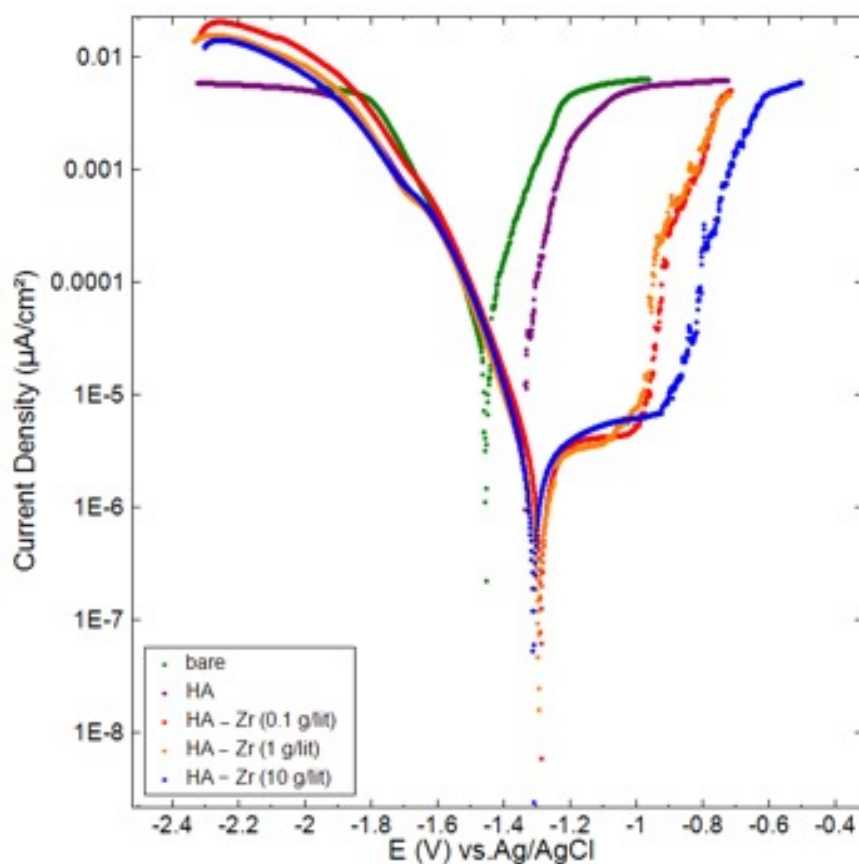
طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) روشی کارآمد و پرکاربرد در تعیین خصوصیات گستره وسیعی از سیستم‌های الکتروشیمیایی است. در این روش، یک سیگنال جریان متناوب با دامنه کوچک به یک سلول الکتروشیمیایی (سلول خوردگی) اعمال شده و پاسخ سیستم به آن بررسی می‌شود. به دلیل کوچک بودن این دامنه ولتاژ تحریک، روش EIS یک تکنیک غیر مخرب

صورت کلی نمونه‌ی با پوشش زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت خواص ضدخوردگی مطلوب‌تری دارد که در ادامه با نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز تایید می‌گردد.

هم‌چنین راندمان حفاظتی پوشش‌ها به عنوان یک پارامتر مهم بدست آمده از دانسیته جریان خوردگی هر نمونه را می‌توان با معادله‌ی (۸) بیان کرد [۳۴]، که در آن $i_{corr,f}$ چگالی جریان خوردگی منیزیم بدون پوشش است.

$$\eta = \frac{i_{corr,f} - i_{corr}}{i_{corr,f}} \quad (8)$$

همانطور که اعداد بازده حفاظتی پوشش در جدول ۱ قابل مشاهده



شکل ۱: نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌ی منیزیم بدون پوشش و با پوشش هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با غلظت‌های متفاوت زیرکونیوم

جدول ۱: اطلاعات به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم برای نمونه‌ها

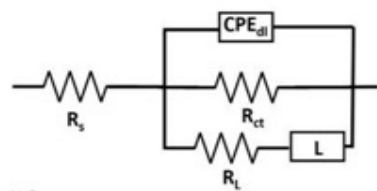
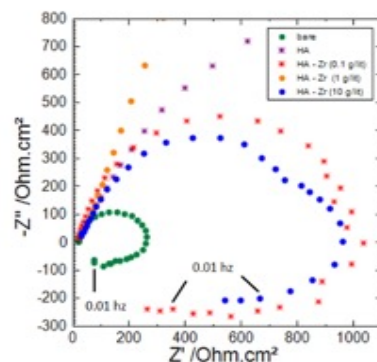
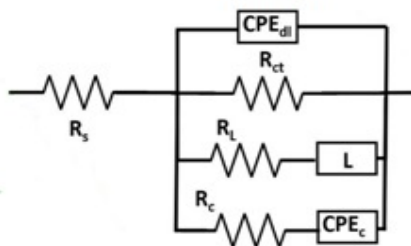
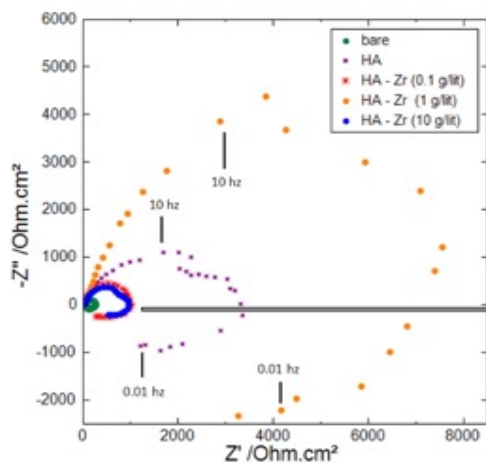
نمونه	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	η (%)
منیزیم بدون پوشش	-1.45 ± 0.20	36.14 ± 0.15	-
پوشش هیدروکسی آپاتیت بهینه	-1.34 ± 0.15	4.00 ± 0.20	88.93
پوشش زیرکونیوم (0.1 گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت	-1.31 ± 0.10	1.24 ± 0.10	96.56
پوشش زیرکونیوم (1 گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت	-1.30 ± 0.10	0.79 ± 0.08	97.81
پوشش زیرکونیوم (10 گرم بر لیتر)-هیدروکسی آپاتیت	-1.32 ± 0.10	2.53 ± 0.12	92.99

با غلظت زیرکونیوم ۰/۱ و ۱۰ گرم بر لیتر در محلول هیدروکسی آپاتیت بسیار مشابه و پایین است و در غلظت ۱ گرم بر لیتر، قطر منحنی نایکوییست به بیشترین مقدار خود می‌رسد. طبق جدول ۲ مقدار مقاومت پلاریزاسیون برای غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر به ترتیب ۸۶۱، ۸۸۷۰ و ۷۴۵ اهم سانتی‌متر مربع است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی مشخص می‌گردد که بهترین غلظت زیرکونیوم برای پوشش زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت در زمان غوطه‌وری ۴۵ دقیقه از جهت مقاومت ضد خوردگی، ۱ گرم بر لیتر است. در غلظت‌های کمتر و یا بیشتر از ۱ گرم بر لیتر، احتمال این که پوششی با ضخامت مناسب به طور کامل سطح را بپوشاند کم است [۳۷]. هم‌چنین در غلظت مذکور لایه‌ی زیرکونیوم تشکیل شده بر روی سطح فلز می‌تواند مانند یک لایه‌ی سد گونه موجب جلوگیری از نفوذ الکترولیت و عوامل خورنده به سطح زمینه‌ی فلزی گردد و مقاومت خوردگی را افزایش دهد [۳۹]. مدار الکتریکی معادل با سیستم الکترو-الکترولیت در شکل ۲(ب،ج) مشاهده می‌شود [۴۰]. متغیرهای R_s ، R_{ct} ، R_c ، CPE_{dl} و CPE_c به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار، مقاومت پوشش، عنصر فاز ثابت پوشش و عنصر فاز ثابت دوگانه الکتریکی هستند. پارامتر R_p مقاومت پلاریزاسیون بوده که به عنوان مجموع مقاومت‌های سیستم ($R_p = R_c + R_{ct}$) در نظر گرفته می‌شود. این پارامتر با مقاومت به خوردگی رابطه‌ی مستقیم دارد

محسوب می‌شود. از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری پایش خوردگی، تعیین یکپارچگی پوشش و مطالعه بر روی مکانیزم واکنش‌ها استفاده کرد [۳۶،۳۵].

شکل ۲(الف) مربوط به نمودارهای نایکوییست نمونه‌های منیزیم بدون پوشش و با پوشش هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر زیرکونیوم است. منحنی نایکوییست نمونه‌های با پوشش هیدروکسی آپاتیت [۱۰] و پوشش زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت دارای دو نیم‌دایره هستند که نشان دهنده‌ی دو ثابت زمانی بودن و دو مقاومتی بودن سیستم آن‌ها می‌باشد و وجود لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی در فصل مشترک پوشش و فلز و نفوذ الکترولیت به فصل مشترک پوشش و فلز را نشان می‌دهد [۳۷]. منحنی نمونه منیزیم بدون پوشش یک منحنی نیم‌دایره شکل است.

این منحنی‌ها در اندازه متفاوت هستند که نشان می‌دهد یک پدیده‌ی شیمیایی یکسان با ابعاد متفاوت در حال اتفاق است. قطر نیم‌دایره‌های منحنی نایکوییست معیاری از مقاومت پلاریزاسیون در نظر گرفته می‌شود [۳۸]. با توجه به شکل ۲(الف) اعمال تمامی پوشش‌ها موجب افزایش مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ی منیزیم بدون پوشش می‌شود. مقدار مقاومت برای پوشش هیدروکسی آپاتیت بهینه با توجه به جدول ۲، ۳۶۳۰ اهم سانتی‌متر مربع گزارش شده است. با توجه به شکل ۲(الف) مقاومت به خوردگی پوشش‌ها



الف

ج

ب

شکل ۲: (الف) نمودارهای نایکوییست نمونه‌ی منیزیم بدون پوشش و با پوشش هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت در غلظت‌های متفاوت زیرکونیوم، (ب) مدار معادل الکتریکی تک ثابت (ج) مدار معادل الکتریکی دو ثابت برای برازش داده‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

جدول ۲: مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه	R_s * ($\Omega.cm^2$)	R_p ** ($\Omega.cm^2$)	N_1 **	Y_{11} (1) ** ($s^2/\mu\Omega.cm^2$)	N_2 **	Y_0 (2) ** ($s^2/\mu\Omega.cm^2$)
منیزیم بدون پوشش	13	253	0.92	31.20	-	-
پوشش هیدروکسی آپاتیت	6	3630	0.88	18.11	0.90	8.90
پوشش زیرکونیوم (0.1 گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت	11	861	0.88	6.16	0.77	1.20
پوشش زیرکونیوم (1 گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت	17	8870	0.83	4.32	0.91	0.63
پوشش زیرکونیوم (10 گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت	16	745	0.91	6.67	0.68	1.21

**ماکسیم خطای استاندارد برازش منحنی‌ها: 3.11 %

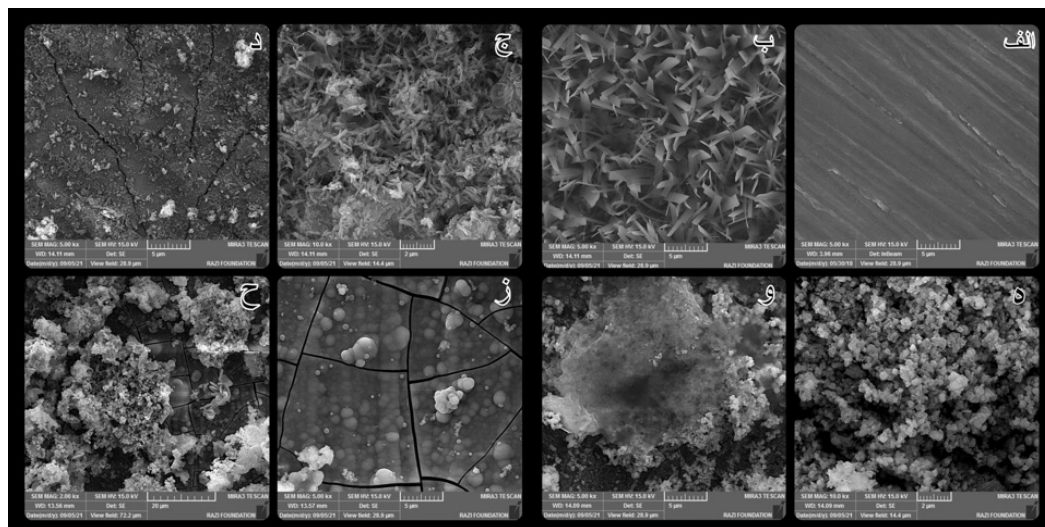
**ماکسیم خطای استاندارد برازش منحنی‌ها: 9.82 %

باشد [۴۲]. هم چنین در برخی از مراجع تشکیل لایه رویین بر روی سطح فلز را دلیلی بر حضور و پیدایش القاگر در مدار میدانند [۴۳]. از مدارهای شکل ۲ (ب، ج) به منظور برازش داده‌های بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی استفاده گردیده است. مقادیر مقاومت‌ها و پارامترهای بدست آمده در جدول ۲ آورده شده است.

۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

شکل ۳ سطح نمونه‌های منیزیم فاقد پوشش و با پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با غلظت‌های متفاوت زیرکونیوم در زمان ۴۵ دقیقه را نشان می‌دهد. بر روی سطح نمونه‌ی منیزیم AZ31 خطوط قابل توجهی که مربوط به کاغذ سنباده در مرحله‌ی پولیش و آماده‌سازی مکانیکی نمونه می‌باشد در شکل ۳ (الف) کاملاً قابل رویت هستند. در شکل ۳ (ب) سطح منیزیم پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت قابل مشاهده است؛ که دارای ریخت‌شناسی خوشه مانند می‌باشد و کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت به وضوح مشخص هستند. برای بررسی بهتر

و با افزایش مقدار آن مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. المان CPE زمانی استفاده می‌شود که پوشش‌ها به دلایل مختلفی مانند غیرهمگن بودن ترکیب پوشش، ناهموازی و نایکنواختی سطح فلز و تفاوت در ضخامت پوشش، مانند یک دی‌الکتریک و خازن ایده آل رفتار نمی‌کنند و تفکیک بار به صورت کامل انجام نمی‌گیرد [۴۱، ۱۹]. این المان خود دارای دو مؤلفه N و Y_0 است که به ترتیب بیان‌گر میزان ناهمگونی لایه دوگانه الکتریکی یا انحراف از خازن ایده‌آل و هدایت الکتریکی المان CPE هستند. در نمونه‌های پوشش داده شده منیزیم، احتمالاً به علت بازگشت محصولات خوردگی و یا پوشش تبدیلی جذب شده بر روی سطح فلز به داخل محلول سلدیم کلراید، معمولاً یک حلقه القایی در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود. متغیرهای L و R_L ، شدت و مقاومت حاصل از واجذب ترکیبات رسوب کرده بر روی سطح را نشان می‌دهند. در نمونه‌های فاقد پوشش، انحلال فلز منیزیم به علت حضور در محیط خورنده می‌تواند دلیل مشاهده حلقه القایی

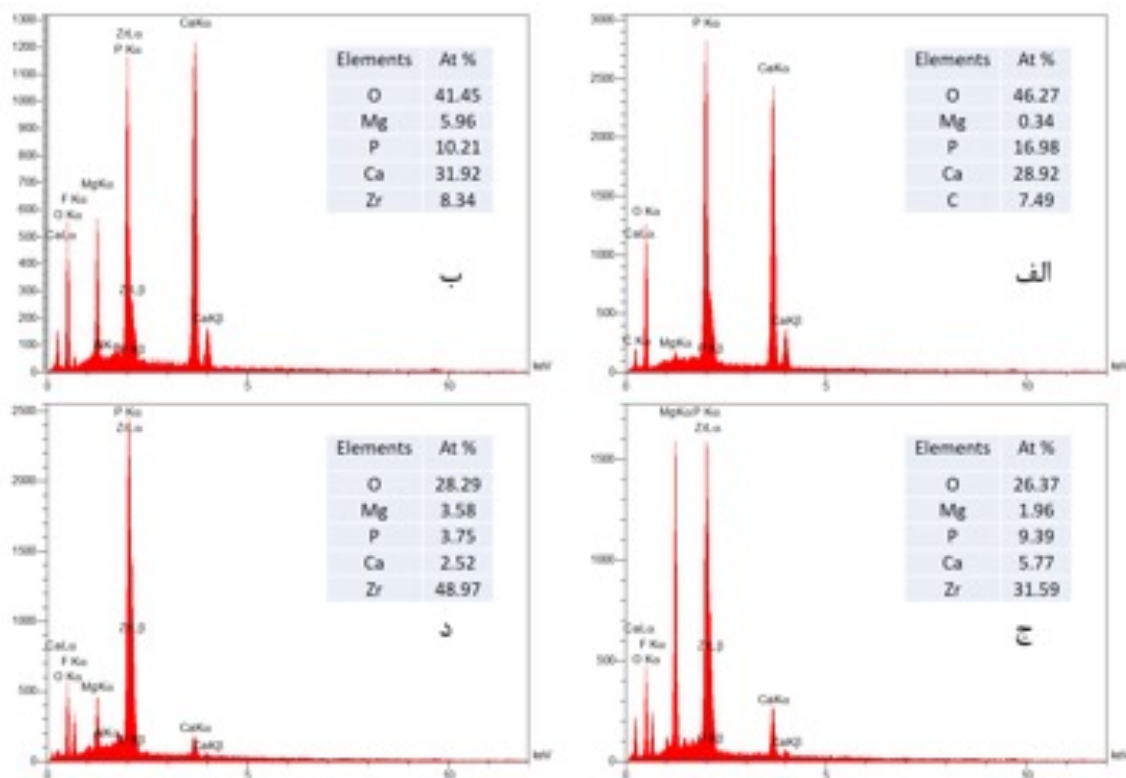


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی مربوط به (الف) منیزیم بدون پوشش و همراه با پوشش (ب) هیدروکسی آپاتیت، (ج، د) زیرکونیوم (۱۰ گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت، (ه) زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت و (ز، ح) زیرکونیوم (۱۰ گرم بر لیتر)- هیدروکسی آپاتیت

ریخت‌شناسی پوشش‌های دو جزئی طراحی شده در این پژوهش در هر غلظت دو تصویر با بزرگنمایی‌های متفاوت در شکل ۳ آورده شده است. شکل ۳(ج،د) مربوط به سطح نمونه با پوشش هیدروکسی آپاتیت و غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم در بزرگنمایی‌های متفاوت است. در شکل ۳(ج) به وضوح مشخص است که کریستال‌های خوشه‌ای مانند هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح تشکیل شده‌اند که احتمالاً به خاطر وجود غلظت بسیار کم زیرکونیوم در محلول است. اما شکل ۳(د) نشان می‌دهد که سطح در فاز آمورف پوشش زیرکونیوم دارای ترک‌های بسیاری است. همچنین کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت به صورت یکنواخت بر روی سطح وجود ندارند که نشان‌دهنده‌ی پوشش غیر یکنواخت هیدروکسی آپاتیت است. از طرفی با توجه به شکل مشخص است که کریستال‌ها رشد کافی نداشته‌اند و به صورت پراکنده بر روی سطح کریستال‌های رشد نکرده وجود دارند. شکل ۳(و،ه) مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیوم با غلظت ۱ گرم بر لیتر در زمان غوطه‌وری ۴۵ دقیقه با بزرگنمایی‌های متفاوت است. تصاویر نشان‌دهنده‌ی تشکیل کریستال‌های بسیار منظم خانواده‌ی کلسیم فسفات‌هاست که موفق‌لوژی آن با کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت اندکی متفاوت است و به صورت خوشه‌ای تشکیل نشده‌اند که به علت وجود زیرکونیوم در محلول است. با توجه به تصاویر ۳(و،ه) مشخص است که هیدروکسی آپاتیت در تمامی نقاط سطح هسته‌گذاری مناسب صورت گرفته است و هم میزان رشد بسیار مناسب بوده است. همچنین لایه‌ی آمورف زیرکونیوم در لایه‌ی زیرین بر روی سطح در شکل ۳(و) مشخص است. همچنین بر روی سطح زیرین نمونه به میزان بسیار کمی ترک و تخلخل مشخص است. ولی به علت وجود پوشش کاملاً یکنواخت هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح خواص این نمونه تقویت شده است و نقوص و ترک‌های سطح را کاملاً پوشانده است. در این نمونه هم فاز آمورف مربوط به زیرکونیوم و هم فاز کریستالی مربوط به هیدروکسی آپاتیت به خوبی تشکیل شده‌اند و مانع از تشکیل دیگری نشده‌اند و در واقع همدیگر را تقویت کرده‌اند که در شکل ۳(ه) قابل مشاهده است. شکل ۳(ز،ح) نشان‌دهنده‌ی ریزساختار سطح نمونه با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر زیرکونیوم در بزرگنمایی‌های متفاوت است. همان‌طور که می‌دانیم سینتیک تشکیل پوشش زیرکونیوم سریع‌تر از هیدروکسی آپاتیت است بنابراین زمانی که مقدار آن در محلول به ۱۰ گرم بر لیتر رسیده است با سرعت بیشتری روی سطح تشکیل شده است و در رقابت میان تشکیل زیرکونیوم و هیدروکسی آپاتیت، کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت نتوانسته‌اند که با سطح نمونه واکنش دهند و

پوشش تشکیل دهند که در شکل ۳(ز) عدم وجود کریستال‌های خوشه‌ای شکل هیدروکسی آپاتیت تایید می‌گردد. از طرفی ترک‌ها روی پوشش این نمونه بسیار عمیق‌تر و بیش‌تر شده‌اند که منجر به کاهش شدید مقاومت به خوردگی پوشش شده است که این مسئله در نتایج مربوط به تست‌های الکتروشیمیایی در جدول ۲ تایید می‌شود. در غلظت بهینه از حضور زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر) در محلول، کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت فرصت واکنش با سطح و تشکیل را دارند و عوامل هسته‌گذاری و رشد کریستال‌ها تاثیر مثبتی بر پوشش نهایی گذاشته است. بر خلاف غلظت‌های ۰/۱ و ۱۰ گرم بر لیتر پوشش کاملاً یکنواخت تشکیل شده است و تخلخل و ترک بر روی سطح مشاهده نمی‌گردد که با توجه به مقاومت ضدخوردگی این نمونه در مقایسه با سایر غلظت‌ها قابل پیش‌بینی بود. نتیجه‌گیری می‌شود در غلظت‌های کمتر از غلظت بهینه پوشش زیرکونیوم در سطح همراه با ترک‌های زیاد بر روی سطح تشکیل می‌شود و همچنین در غلظت‌های بیشتر از غلظت بهینه کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت فرصت تشکیل پیدا نمی‌کنند و کیفیت پوشش بسیار افت می‌کند.

شکل ۴ نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس برای تعیین درصد وزنی عناصر اصلی موجود در نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. تقریباً برای تمامی نمونه‌های محتوای اکسیژن زیاد است که احتمالاً به دلیل وجود ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی در پوشش‌ها است که برای تایید نیاز به تست‌های بیشتری است. مطابق شکل ۴(ج) درصد وزنی عنصر منیزیم در نمونه‌ی بهینه با غلظت ۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم در محلول پوشش هیدروکسی آپاتیت در مقایسه با پوشش‌های دو جزئی با غلظت‌های دیگر زیرکونیوم (شکل ۴(ب،د)) کاهش یافته که به معنای رسوب‌گذاری بهتر این پوشش می‌باشد و به عبارتی پوشش احتمالاً ضخیم‌تر می‌باشد و در نتیجه زیرآیند کمتر شناسایی شده است. در سطح پوشش نهایی منیزیم فعال کمتری وجود دارد و منیزیم در واکنش‌های تشکیل پوشش مصرف شده است که در نهایت می‌تواند یکی از عوامل بهبود مقاومت به خوردگی باشد [۴۴،۸]. وجود عناصر کلسیم و فسفر در تمامی پوشش‌ها به معنای تشکیل پوشش رپایه‌ی کلسیم فسفات و احتمالاً هیدروکسی آپاتیت در پوشش‌ها است [۴۵]. نسبت کلسیم به فسفر برابر با حدود ۱/۷ تایید کننده‌ی تشکیل پوشش هیدروکسی آپاتیت با توجه به شکل ۴(الف) می‌باشد. همچنین وجود زیرکونیوم در تمامی پوشش‌های دو جزئی (شکل ۴(ب،ج،د)) تایید کننده‌ی تشکیل لایه‌ی زیرکونیوم است و همان‌طور که انتظار میرفت با افزایش غلظت زیرکونیوم از ۰/۱ به ۱۰ گرم بر لیتر در



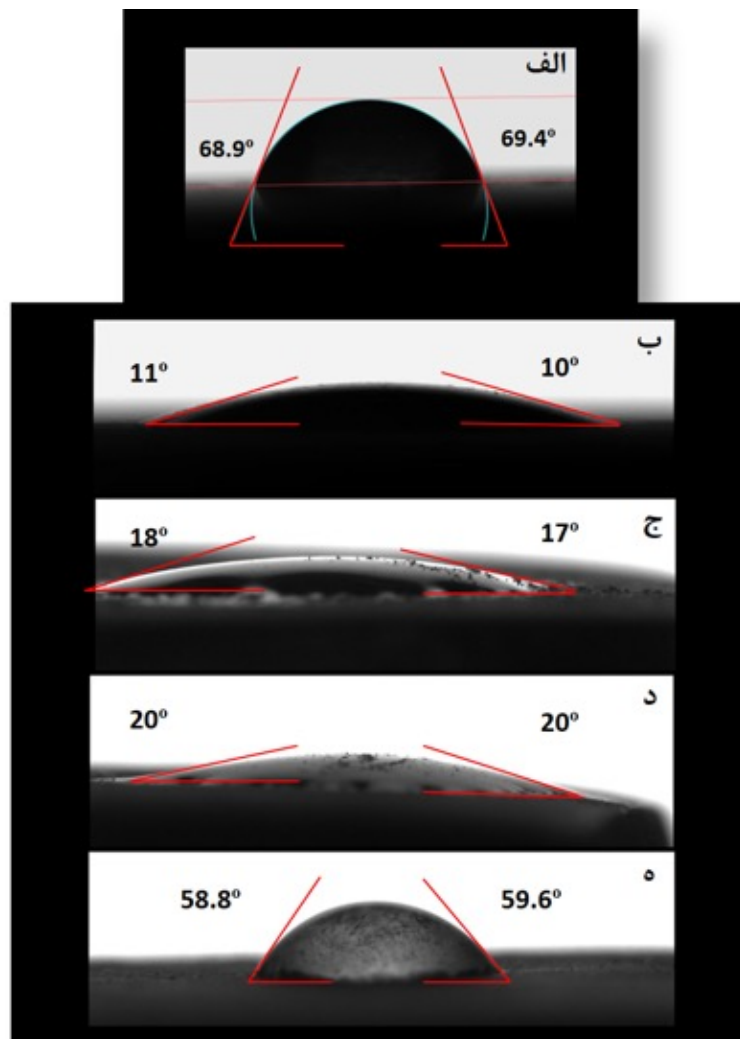
شکل ۴: آنالیز عناصر موجود در نمونه‌ی منیزیم با پوشش (الف) هیدروکسی آپاتیت، (ب) زیرکونیوم (۱/۰ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت، (ج) زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت و (د) زیرکونیوم (۱۰ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت

درجه گزارش شده است. سختی سطح بر روی زاویه تماس آن تاثیر می‌گذارد و سطوح سخت‌تر زاویه تماس بیشتری خواهند داشت [۴۷]. هیدروکسی آپاتیت به دلیل وجود گروه‌های آب‌دوست (به ترتیب گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل) و محتوای نسبتاً کم گروه‌های متیل در ساختارش، منجر به افزایش آب‌دوستی پوشش و کاهش زاویه‌ی تماس قطرات آب با سطح می‌گردد [۴۸]. زاویه تماس پوشش هیدروکسی آپاتیت بهینه با توجه به شکل ۵(ب) حدود ۱۱ درجه گزارش شده است. تشکیل لایه ZrO_2 بر روی سطح منیزیم باعث افزایش آب‌گریزی سطح به نسبت پوشش هیدروکسیدآپاتیت می‌شود [۴۷، ۴۹]. پس انتظار می‌رود زاویه تماس پوشش زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با افزایش محتوای زیرکونیوم افزایش یابد. پوشش دو جزئی متشکل از زیرکونیوم و هیدروکسی آپاتیت در حضور ۰/۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم زاویه تماس در حدود ۱۸ درجه دارد (شکل ۵(ج)) و زمانی که غلظت زیرکونیوم در پوشش به ۱ گرم بر لیتر تغییر می‌کند زاویه تماس با توجه به شکل ۵(د) حدود ۲۰ درجه گزارش گردیده است. زاویه تماس برای پوشش زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با ۱۰ گرم بر لیتر زیرکونیوم در محلول، با توجه به شکل ۵(ه) ۵۹ است. نتایج به دست آمده تایید کننده‌ی آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس است.

محلول پوشش، درصد وزنی افزایش یافته است. درصد وزنی برای غلظت‌های متفاوت زیرکونیوم از کم به زیاد به ترتیب برابر ۸/۳۴، ۳۱/۵۹ و ۴۸/۹۷ است که زیاد بودن درصد وزنی زیرکونیوم برای نمونه با غلظت ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر می‌تواند به علت تجمع ذرات زیرکونیوم و یا هم‌پوشانی با عنصری دیگر است.

۳-۵- آزمون زاویه تماس

زاویه تماس یک قطره از مایع با سطح فلز در تعیین ترشوندگی سطح، مؤثر است. هرچه زاویه تماس به صفر نزدیکتر باشد ترشوندگی بیشتر است. هرچه زاویه تماس به ۱۸۰ نزدیکتر باشد آب‌گریزی سطح افزایش می‌یابد. بنابراین زاویه تماس، از طریق اندازه‌گیری زاویه‌ای که یک قطره از مایع با سطح جامد ایجاد می‌کند، بدست می‌آید و کمیتی برای بیان ترشوندگی سطح جامد به وسیله مایع است [۴۶]. جهت بررسی اثر اصلاح شیمیایی نمونه‌ها توسط پوشش‌های اعمال شده بر روی ترشوندگی نمونه‌ها زاویه تماس برای سطح نمونه‌ی منیزیم AZ31 بدون پوشش و پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت بهینه، زیرکونیوم-هیدروکسی آپاتیت با روش اضافه کردن مستقیم زیرکونیوم با غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۱ و ۱۰ گرم بر لیتر در شکل ۵ آورده شده است. شکل ۵(الف) زاویه تماس آب را بر روی سطح منیزیم آماده‌سازی شده و بدون پوشش را نشان می‌دهد. زاویه تماس آن در حدود ۶۹



شکل ۵: زاویه تماس آب بر روی نمونه‌ی منیزیم (الف) بدون پوشش و با پوشش (ب) هیدروکسی آپاتیت، (ج) زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت، (د) زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت و (ه) زیرکونیوم (۱۰ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت

نقص برای نمونه زیرکونیوم (۱ گرم بر لیتر) - هیدروکسی آپاتیت را تایید کرد. در این نمونه لایه‌ی آمورف زیرکونیوم و کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت به خوبی تشکیل پوشش دو جزئی دادند. همچنین نتایج این آزمون نقوص پوشش‌ها را در غلظت‌های دیگر زیرکونیوم نشان داد که با آزمون‌های الکتروشیمیایی نیز مطابقت داشت. آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس برای اطمینان از تشکیل پوشش دو جزئی انجام گردید. نتایج تایید کننده‌ی حضور کلسیم، فسفات و زیرکونیوم در هر سه نمونه طراحی شده در این پژوهش است. درصد جرمی هر کدام از این عناصر در هر یک از پوشش‌ها مطابق با نتایج به دست آمده از آزمون زاویه تماس برای پوشش‌ها بود

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش دو جزئی هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیوم بر روی نمونه‌های منیزیم AZ31 به عنوان پوشش سازگار با محیط بیولوژیکی بدن انسان برای جلوگیری از خوردگی اعمال شد و اثر غلظت زیرکونیوم در محلول بررسی شد. با توجه به آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم، نمونه با غلظت ۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم در محلول، کمترین چگالی جریان خوردگی را در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارا بود. با استفاده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت قطبش و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی نمونه‌ها بدست آمد. نتایج این آزمون نشان داد که نمونه با غلظت ۱ گرم بر لیتر زیرکونیوم در محلول پوشش، بیشترین مقاومت قطبش را دارد. به طور کلی بهترین عملکرد خوردگی برای نمونه‌ی مذکور گزارش می‌گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح نمونه‌ها تشکیل پوشش یکنواخت و بدون

۵- منابع

- [1] Zhu D, Su Y, Young ML, et al. "Biological responses and mechanisms of human bone marrow mesenchymal stem cells to Zn and Mg biomaterials", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 27453–27461.
- [2] Zhang X, Li X W, Li J G, et al. "Preparation and mechanical property of a novel 3D porous magnesium scaffold for bone tissue engineering", *Materials Science and Engineering C*, 2014, 42: 362–367.
- [3] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", *Biomaterials*, 2005, 26(17): 3557–3563.
- [4] Razavi M, Fathi M, Savabi O, et al. "Nanostructured merwinite bioceramic coating on Mg alloy deposited by electrophoretic deposition", *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9473–9484.
- [5] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Tech.: Technology of Magnesium And Magnesium Alloys*, Springer, New York, 2006, pp. 219–430.
- [6] G. Wu, C. Wang, Q. Zhang, P.C. Kang, Characterization of Ce conversion coating on Gr-f/6061Al composite surface for corrosion protection, *J. Alloy. Compd.* 461 (2008) 389–394, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.104>
- [7] H.R. Asemani, A.A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, M. Sarayloo, Electrochemical and morphological properties of zirconium conversion coating in the presence of nickel ions on galvanized steel, *J. Coat. Technol. Res.* 13 (2016) 883–894, <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9800-x>.
- [8] Zhao Y B, Shi L Q, Cui L Y, et al. Corrosion resistance of silane-modified hydroxyapatite films on degradable magnesium alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31(2):180–188
- [9] Cui L Y, Wei G B, Zeng R C, et al. Corrosion resistance of a novel SnO₂-doped di-calcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. *Bioactive Materials*, 2018, 3(3): 245–249
- [10] M. Afshari, H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, Sh. Roshan, "Modification of hydroxyapatite-based coating in the presence of polyvinylalcohol (PVA) for implant application: Corrosion, structure and surface study" *Corrosion Science* 192 (2021) 109859
- [11] X.J.Ji, Q.Cheng, J.Wang, Y.B.Zhao, Z.Z.Han, F.Zhang, S.Q.Li, R.C.Zeng, Z.L.Wang, Corrosion resistance and antibacterial effects of hydroxyapatite coating induced by polyacrylic acid and gentamicin sulfate on magnesium alloy, *Front. Mater. Sci.* (2019)1–12.
- [12] M. Zhang, S. Cai, S. Shen, G. Xu, Y. Li, R. Ling, X. Wu, In-situ defect repairing in hydroxyapatite/phytic acid hybrid coatings on AZ31 magnesium alloy by hydrothermal treatment, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 649–656.
- [13] Sh. Roshan, H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, M. Afshari, Biocompatible hybrid chitosan/hydroxyapatite coating applied on the AZ31 Mg alloy substrate: In-vitro corrosion, surface and structure studies, *Materials Today Communications* 30 (2022) 103153
- [14] Hamid Reza Bakhsheshi-Rad, Esah Hamzah, Choa Pei Shuang, Filippo Berto: "Preparation of poly(ϵ -caprolactone)-hydroxyapatite composite coating for improvement of corrosion performance of biodegradable magnesium", *Mat Design Process Comm.* 2020;1–7. <https://doi.org/10.1002/mdp2.170>
- [15] S.K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh, Electrochemical behavior of zirconia based-coatings on mild steel prepared by sol-gel method, *Corros. Sci.* 63 (2012)334–341.
- [16] S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, *Electrochem. Acta* 56 (2011) 1912–1924.
- [17] M.AhadiParsa, H.Eivaz Mohammadloo, S.M. Mirabedini, Sh. Roshan, Bio-corrosion assessment and surface study of hydroxyapatite-coated AZ31 Mg alloy pre-treated with vinyl tri-ethoxy silane, *Materials Chemistry and Physics* 287 (2022) 126147

- [18] ASM, Handbook volume 5: surface engineering - ASM international, n.d. https://www.asminternational.org/handbooks/-/journal_content/56/10192/0612_5G/PUBLICATION. (Accessed 16 March 2021).
- [19] Nabizadeh, M., Sarabi, A. A., & Mohammadloo, H. E. (2019). Comparative investigation of Cu ion and adipic acid addition on electrochemical and microstructure characteristics of vanadium conversion coating on AZ31 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*, 357, 1-11.
- [20] M. Montemor, A. Simoes, M. Ferreira, M. Carmezim, Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion, *J. Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1806–1814, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01899-0).
- [21] D.W. Wheeler, Kinetics and mechanism of the oxidation of cerium in air at ambient temperature, *Corros. Sci.* 111 (2016) 52–60, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.025>.
- [22] M. Tomozawaa, S. Hiromoto, Growth mechanism of hydroxyapatite-coatings formed on pure magnesium and corrosion behavior of the coated magnesium, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8253–8257, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.087>.
- [23] M. Tomozawaa, S. Hiromoto, Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values, *Acta Mater.* 59 (2011) 355–363, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.041>.
- [24] R. Amini, H. Vakili, B. Ramezanzadeh, Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 542–551, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.024>.
- [25] L. Li, A.L. Desouzac, G.M. Swain, *Analyst* 138 (2013) 4398–4402.
- [26] Y.P. Lu, Z.Y. Qu, *Mater. Prot.* 36 (2003) 35–37.
- [27] Jiang, S. Cai, Sh. Zhang F. Xu, P. Ling, R. Li, Y. Jiang, Y. Xu, G; “Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment” *Prog. Materials Science & Engineering C* 91 (2018) 218–227.
- [28] X. Zhang, C. Van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terry, Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc, *Surf. Coat. Technol.* 199, 2005, Pp. 92-104.
- [29] L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P.L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S, *J Appl Electrochem.* 22, 1992, Pp. 247-254.
- [30] C.Y. Li, C. Yu, R.C. Zeng, B.C. Zhang, L.Y. Cui, J. Wan, Y. Xia, In vitro corrosion resistance of a Ta2O5 nanofilm on MAO coated magnesium alloy AZ31 by atomic layer deposition, *Bioact. Mater.* 5 (2020) 34–43.
- [31] S.K. Tiwari, R.K. Sahu, A.K. Pramanick, Raghuvir Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al2O3 coating for enhancement of corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol* 205, 2011, Pp. 4960 – 4967.
- [32] Y. Liu, Y. Yang, C. Zhang, T. Zhang, B. Yu, G. Meng, Y. Shao, F. Wang, and L. Liua, *J. Electrochem. Soc.*, 163, C576 (2016).
- [33] Milosev. Frankel, G.S. “Review- Conversion coatings absed on Zirconium and/or Titanium” *Prog. Journal of The Electrochemical Society*, 165 (3) C127-C144 (2018).
- [34] A. Haider, S. Haider, S.S. Han, I.-K. Kang, Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review, *RSC Advances*, 7 (2017) 7442-7458. doi: 10.1039/C6RA26124H.
- [35] N. Ida, N. Meyendorf, *Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation*, Springer International Publishing, 2019. <https://>

- books.google.com/books?id=y8xOjwEA-CAAJ.
- [36] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York, 2010. <https://books.google.com/books?id=-g9oXcE-gQKUC>.
- [37] Eivaz Mohammadloo, H, Sarabi, A.A, Mohammad Hosseini, R, Sarayloo, M, Sameie, H, Salimi, R, "A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating", Prog. Org. Coat., 77(2), p. p. 322-330, 2014.
- [38] Y.S. Choi, J.J. Shim, J.G. Kim, "Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water", J. Alloy. Compd. 391, 2005, Pp. 162-169.
- [39] Mohammadloo, H. E, Sarabi, A. A. (2016). "Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate". Progress in Organic Coatings, 101, 391-399.
- [40] C. N. Cao, Corrosion Electrochemistry, Chemical Industrial Press, 1994.
- [41] Asemani, H., et al., Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. Progress in Organic Coatings, 2016. 94: p. 18-27.
- [42] Ardelean, H., I. Frateur, and P. Marcus, Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. Corrosion Science, 2008. 50(7): p. 1907-1918.
- [43] Cerezo, J., et al., Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. Surface and Coatings Technology, 2013. 236: p. 284-289.
- [44] Zomorodian, A., Garcia, M. P., e Silva, T. M., Fernandes, J. C. S., Fernandes, M. H., & Montemor, M. D. F. (2015). Bi-functional composite coating architectures based on polycaprolactone and nanohydroxyapatite for controlled corrosion activity and enhanced biocompatibility of magnesium AZ31 alloy. Materials Science and Engineering: C, 48, 434-443.45]] Anthony, John W. ; Bideaux, Richard A. ; Bladh, Kenneth W. ; Nichols, Monte C. , eds. (2000). "Hydroxylapatite". Handbook of Mineralogy (PDF). IV (Arsenates, Phosphates, Vanadates). Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0-9622097-3-2.
- [46] T. S. Chow (1998). "Wetting of rough surfaces". Journal of Physics: Condensed Matter. 10 (27): L445. Bibcode:1998JP-CM...10L.445C.
- [47] N.W. Khun and G.S. Frankel, "Composition and corrosion protection of hexafluorozirconic acid treatment on steel" Materials and Corrosion 66(11):1215-1222
- [48] Pai, S., Kini, M. S., & Selvaraj, R. (2021). A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. Environmental Science and Pollution Research, 28(10), 11835-11849.
- [49] Rezaei, N. M., Hasegawa, M., Ishijima, M., Nakhaei, K., Okubo, T., Taniyama, T., ... Ogawa, T. (2018). Biological and osseointegration capabilities of hierarchically (meso-/micro-/nano-scale) roughened zirconia. International Journal of Nanomedicine, Volume 13, 3381-3395.