

تاثیر عملیات حرارتی - مکانیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ31 در محیط شبیه سازی

شده بدن

حامد جعفری^۱، سید محمود ربیعی^{۲*}، سید جمال حسینی پور^۲^۱دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.^۲دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۶/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۳/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۶/۱۵

چکیده آلیاژهای منیزیمی، به دلیل استحکام مناسب، مدول یانگ و چگالی شبیه به استخوان انسان، دارای کاربردهای پزشکی بالقوه‌ای در حوزه کاشتنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر هستند. با این حال، یکی از مهم‌ترین موانع کلیدی برای کاربردهای بالینی آلیاژهای منیزیم، خوردگی سریع این آلیاژها در محیط بدن انسان است. اصلاح دانه ناشی از فرآیند حرارتی-مکانیکی، یک روش موثر برای افزایش استحکام و شکل‌پذیری آلیاژهای منیزیم بوده و ممکن است مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیمی را تحت تاثیر قرار دهد. از این رو، در این پژوهش تاثیر فرآیند حرارتی-مکانیکی (شامل پرس گرم در دمای °C ۲۵۰ و سپس عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دمای °C ۳۰۰) بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ31 پس از یک، چهار و هفت روز غوطه‌وری در محلول شبیه سازی شده بدن در دمای °C ۲۵، مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری و الکترونی و از آزمون قطبش و مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی به ترتیب برای ارزیابی نرخ خوردگی و مقاومت به خوردگی استفاده گردید. بررسی ریزساختار نمونه‌ها، نشان داد که عملیات حرارتی-مکانیکی موجب اصلاح دانه و بروز دوقلوبی‌ها گردید. تبلور مجدد حاصل از فرآیند حرارتی-مکانیکی موجب ریز شدن دانه‌ها، افزایش مرزهای دانه و کاهش چگالی نابجایی‌ها شد که به نوبه خود مانع گسترش خوردگی می‌شوند. نتایج حاصل از آزمون‌های مقاومت ظاهری و قطبش نیز نشان داد که میزان مقاومت به خوردگی نمونه AZ31 تحت عملیات حرارتی-مکانیکی، پس از هفت روز غوطه‌وری، افزایش و نرخ خوردگی آن کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: حرارتی-مکانیکی، نرخ خوردگی، آلیاژ AZ31، ریزساختار.

The Effect of Thermomechanical Process on the Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid

Hamed Jafari¹, Sayed Mahmood Rabiee^{2*}, Seyed Jamal hosseinipour²

¹ Faculty of Materials and Industrial Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

² Faculty of Materials and Industrial Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

Abstract Magnesium alloys, with suitable strength, human-like elastic modulus and density, have potential medical applications in the field of biodegradable implant materials. However, one of the most important barriers to clinical applications of magnesium alloys is the rapid corrosion of these alloys in human body fluids. Grain refinement is an effective way to increase the strength and ductility of magnesium alloys and may improve the corrosion resistance of them. Grain refinement due to the thermomechanical process is an effective way to increase the strength and ductility of magnesium alloys and may affect the corrosion resistance of magnesium alloys. Hence, in this study, the effect of thermomechanical process (including warm forging at 250 °C and then annealing for 1 hour at 300 °C) on the corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy after 1, 4 and 7 days of immersion in a simulated body fluid was investigated at 25 °C. To investigate the microstructure of the samples, an optical and scanning electron microscopes were used. The electrochemical polarization and impedance tests were used to evaluate corrosion rate and corrosion resistance, respectively. The microstructure analysis of the samples showed that the thermomechanical process refined the grain and caused the twins to appear. In fact, the recrystallization resulting from the thermomechanical process caused the grain to refine, increasing the grain boundaries, and reducing the dislocations density, which, in turn, prevented corrosion. The results of impedance and polarization tests also showed that the corrosion resistance of AZ31 sample under thermomechanical operation increased after 7 days of immersion and decreased its corrosion rate.

Keywords: Thermomechanical, Corrosion rate, AZ31 alloy, Microstructure.

۱- مقدمه

بلوری و بافت فلز پایه از طریق توسعه روش‌ها و فرآیندهای ساخت است [۳]. در میان تمامی فرآیندهای تولید، فناوری شکل‌دهی فلز، جایگاه ویژه‌ای دارد زیرا به تولید قطعات با خواص مکانیکی بهتر با حداقل ضایعات مواد، کمک می‌نماید. فرآیندهای شکل‌دهی فلزی شامل نورد، روزن‌رانی (Extrusion)، آهنگری (Forging) سرد و گرم، خمش، کشش عمیق و ... است که در آن فلز از طریق تغییرشکل پلاستیک، شکل می‌گیرد. در این میان، فرآیند آهنگری گرم، به‌طور معمول ضایعات کمی داشته و شکل هندسی قطعه نهایی در زمان بسیار کوتاه و معمولاً با ضربه کمی از پرس یا چکش، تولید می‌شود. در نتیجه، فرایند آهنگری، صرفه‌جویی بالقوه‌ای در انرژی و مواد ایجاد می‌نماید. علاوه بر این، قطعات تولید شده از طریق آهنگری گرم، خواص مکانیکی و متالورژیکی بهتر و قابل اطمینان‌تری نسبت به قطعات تولید شده از طریق ریخته‌گری و یا ماشین‌کاری خواهد داشت [۶].

رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم به‌طور قابل‌توجهی وابسته به ساختار و اندازه دانه است [۷] و فرآیند حرارتی-مکانیکی یکی از این فرآیندهای تاثیرگذار بر این پارامترها است. زیرا عملیات حرارتی می‌تواند بر ریزساختار و خوردگی آلیاژهای منیزیم موثر باشد [۸] و کوچکی اندازه دانه‌ها نیز خواص مکانیکی آلیاژهای منیزیم را تحت تاثیر قرار خواهد داد. از سوی دیگر، نرخ کرنش مناسب از طریق آهنگری می‌تواند اندازه دانه‌ها را کوچکتر کرده و توزیع اندازه دانه را همگن‌تر نماید [۹]. بنابراین در این پژوهش، سعی بر آن شد تا با انجام عملیات حرارتی-مکانیکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 این پارامترها مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش از صفحه آلیاژ منیزیم AZ31 تهیه شده به ابعاد $90 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ استفاده گردید. ترکیب شیمیایی این آلیاژ توسط بنیاد علوم کاربردی رازی به روش اسپکترومتری نشری شناسایی شد. نتیجه این آزمون در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31

| Mg | Al | Zn | Mn | Ca | Pb | Si | Fe | Ni |
|------|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|
| پایه | ۲.۸۱ | ۱.۱۶ | ۰.۱۵ | ۰.۰۲ | ۰.۰۲ | <۰.۰۱ | <۰.۰۰۳ | <۰.۰۰۳ |

آلیاژهای منیزیم از جمله سبک‌ترین مواد فلزی می‌باشند که چگالی آن در حدود دو سوم آلومینیوم و مشابه مواد پلاستیکی است و در سال‌های اخیر، در حوزه‌های مختلف صنعتی و پزشکی مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۱]. از ویژگی‌های کلیدی این آلیاژها می‌توان به خواص مکانیکی خوب، چگالی پایین، استحکام ویژه مناسب، مدول الاستیک پایین، زیست‌سازگاری خوب، چقرمگی شکست مناسب و قابلیت ماشین‌کاری عالی اشاره کرد [۲]. خواص مکانیکی منیزیم و آلیاژهای آن، از جمله مدول یانگ (۴۱-۴۵ گیگا-پاسکال) و چگالی (۱.۷۴-۱.۸۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب) نزدیک به استخوان (مدول یانگ ۱۵-۲۵ گیگاپاسکال و چگالی ۱.۸-۲.۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب) است [۳]. هم‌چنین یون منیزیم، یکی از متابولیت‌های رایج بوده که روزانه ۲۵۰-۳۰۰ میلی‌گرم در روز مصرف شده و به‌طور طبیعی در استخوان ذخیره می‌شود. بنابراین، زیست‌سازگاری و شباهت خواص مکانیکی منیزیم و آلیاژهای آن با استخوان در میان فلزات زیست‌تخریب‌پذیر، آن‌ها را برای کاربردهای ارتوپدی مناسب می‌سازد [۳]. AZ31 به دلیل مقادیر کم آلومینیوم، در مقایسه با سایر آلیاژهای منیزیم، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی خوبی داشته و به عنوان مواد زیست‌تخریب‌پذیر کاربرد دارد [۴].

علی‌رغم فواید زیاد، موضوع چالش‌برانگیز در آلیاژهای منیزیم زیست‌تخریب‌پذیر، خوردگی سریع این آلیاژها در محیط بدن است. هرچند زیست‌سازگاری خوبی برای آلیاژهای منیزیم در کاربردهای بالینی یافت شده است، اما به دلیل خوردگی سریع، مقدار زیادی گاز هیدروژن در اطراف کاشتنی تجمع می‌یابد که استفاده گسترده آلیاژهای منیزیم را به عنوان بیومواد محدود می‌سازد. زیرا اگر نرخ خوردگی کاشتنی منیزیم بالا باشد، قبل از بهبودی کامل ناحیه جراحی شده، کاشتنی ساختار مکانیکی خود را از دست خواهد داد و یا گاز هیدروژن به سرعت تشکیل شده و موجب تجمع خطرناک حباب زیرجلدی می‌شود [۵]. یکی از راهبردهایی که برای بهبود رفتار خوردگی و زیست‌سازگاری این آلیاژها وجود دارد بهینه کردن ترکیب و ساختار، شامل اندازه دانه، فاز ساختار

۷۰ سی سی اتانول، ۱۰ سی سی آب مقطر و ۱۰ سی سی اسید استیک) به مدت پنج ثانیه حکاکی (Etch) شده و با الکل شستشو داده شد و سپس خشک گردید [۱۱]. جهت بررسی ریزساختار این نمونه‌ها، از میکروسکوپ نوری از نوع دو-چشمی و مجهز به دوربین با بزرگنمایی ۱۰۰ و ۴۰۰ برابر (مدل OLYMPUS BX51M) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: Scanning Electron Microscope) ساخت شرکت فیلیپس و از نوع XL30) استفاده گردید.

نمونه‌هایی به ابعاد ۱۰ mm×۱۰ mm×۲۰ mm برای بررسی رفتار خوردگی تهیه گردیدند. سطح نمونه‌ها با استفاده از سنباده شماره ۸۰۰ و پولیش، کاملاً صاف گردید و سپس در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF: Simulated Body Fluid) که از شرکت پردیس پژوهش فناوریان یزد تهیه شده بود در دمای ۳۷ °C (محیط) قرار داده شدند. ترکیب محلول SBF در جدول ۲ نشان داده شده است.

نمونه‌ها پس از یک، چهار و هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF، مورد ارزیابی قرار گرفتند. پیش از آزمون خوردگی، نمونه‌ها توسط استون یا الکل چربی‌گیری و سپس با آب مقطر شستشو شدند. هر یک از نمونه‌ها پس از آماده‌سازی بر روی سل به عنوان الکترود کاری بسته شد و الکترود کالومل اشباع و الکترود پلاتینی به عنوان الکترودهای مرجع و شمارنده جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند. سپس محلول مورد نظر به داخل سل ریخته شد. برای تنظیم دما از سیستم گرمایشی شامل المنت حرارتی و ترمومتر استفاده گردید. از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات IVIUMSTAT همراه با نرم‌افزار IVIUMSOFT جهت اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به دو روش طیف‌سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی و قطبش الکتروشیمیایی استفاده شد. آزمون مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی به‌طور پایه‌ای در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و آزمایش قطبش در محدوده ۲۵۰ mV- تا ۲ V و با سرعت روبش ۰/۰۰۱ V/S انجام گرفت. از نتایج حاصل، توسط نرم‌افزار IVIUMSOFT نرخ

صفحه آلیاژ منیزیمی AZ31 به ابعاد ۱۰ mm×۲۰ mm×۱۰ mm برش داده شده و برای آزمون آهنگری (پرس گرم) آماده گردید. از آنجایی که منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل ساختار شش‌وجهی متراکم (Hexagonal close packed) و تعداد صفحات لغزش محدود، در دمای محیط قابلیت شکل‌پذیری کمی از خود نشان می‌دهند به همین خاطر از روش پرس گرم برای شکل‌دهی و تغییر شکل پلاستیک استفاده گردید. بنابراین با توجه به این که دمای کارپذیری آلیاژهای منیزیم بین ۳۰۰-۴۰۰ °C بوده [۱۰]، در این پژوهش دمای پرس ۲۵۰ °C برای انجام این آزمون انتخاب گردید. برای آزمون پرس از گرمکن حلقوی به عنوان منبع حرارتی و قالبی سه قسمتی از جنس فولاد استفاده شد. دو قسمت بالایی و پایینی به دلیل خاصیت پایداری حرارتی از جنس فولاد VCN انتخاب گردید تا در مقابل حرارت تغییر شکل ندهد. در قسمت پایینی، شیاری برای قرار دادن دستگاه سنجش حرارت ایجاد گردید تا نزدیک‌ترین دما به قطعه AZ31 را نشان دهد.

ابتدا قسمت‌های بالایی و پایینی را در دمای حدود ۳۰۰ °C پیش‌گرم کرده و پس از پایداری دمایی، نمونه‌های تهیه شده بین دو قسمت و دستگاه سنجش حرارت، در نزدیکی قطعه قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، فرآیند پرس گرم انجام گرفت. در این آزمون، نمونه مورد نظر تحت کاهش سطح مقطع ۵۰ درصدی قرار گرفت. برای اطمینان از دستیابی به این میزان کاهش سطح مقطع، دو صفحه فولادی به ارتفاع ۵ mm در دو طرف قطعه AZ31 (ارتفاع ۱۰ mm) قرار داده شد.

پس از عملیات پرس گرم، نمونه مورد نظر تحت عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ °C آنیل گردید و سپس در هوا سرد شد. ابتدا عملیات مانت و سپس سنباده‌زنی و پرداخت (با استفاده از نم‌د مخصوص) بر روی نمونه‌های AZ31 خریداری شده و AZ31 تحت عملیات حرارتی- مکانیکی (AZ31TM) انجام گرفت و بعد از آن نمونه‌ها در محلول پیکرال با ترکیب (۴/۲) گرم اسید پیکریک،

جدول ۲. ترکیب محلول شبیه‌سازی شده بدن.

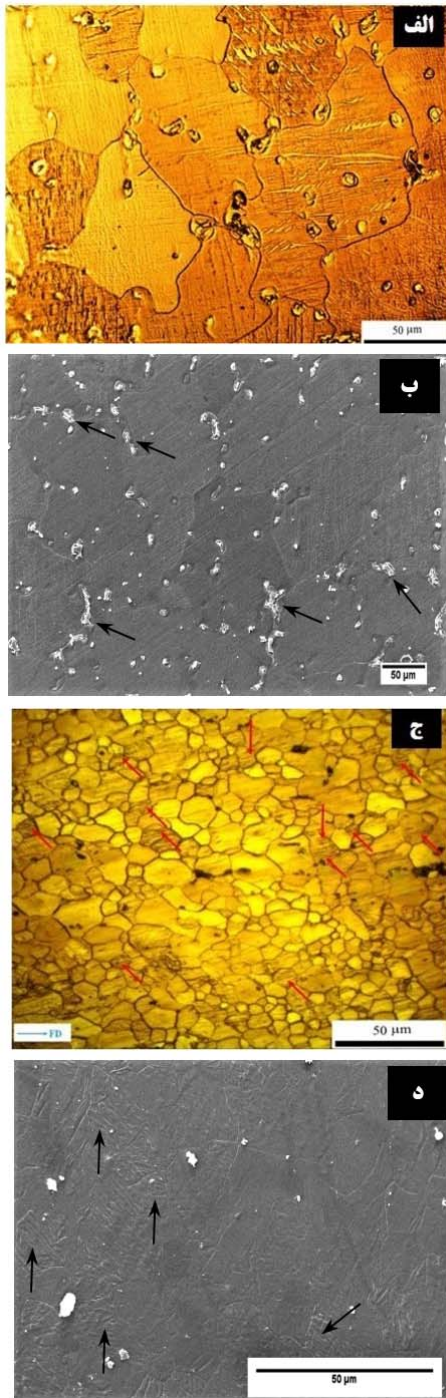
| NaNO ₃ | KCl | NaCl | Na ₂ SO ₄ | K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O | CaCl ₂ ·2H ₂ O | MgCl ₂ ·6H ₂ O | NaHCO ₃ | ترکیبات |
|-------------------|------|------|---------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------|
| ۰/۰۲ | ۰/۲۲ | ۷/۹۹ | ۰/۰۷۱ | ۰/۲۲۸ | ۰/۳۶۷ | ۰/۳۰۴ | ۰/۳۰۲۸ | گرم بر لیتر |

خوردگی و سایر اطلاعات اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

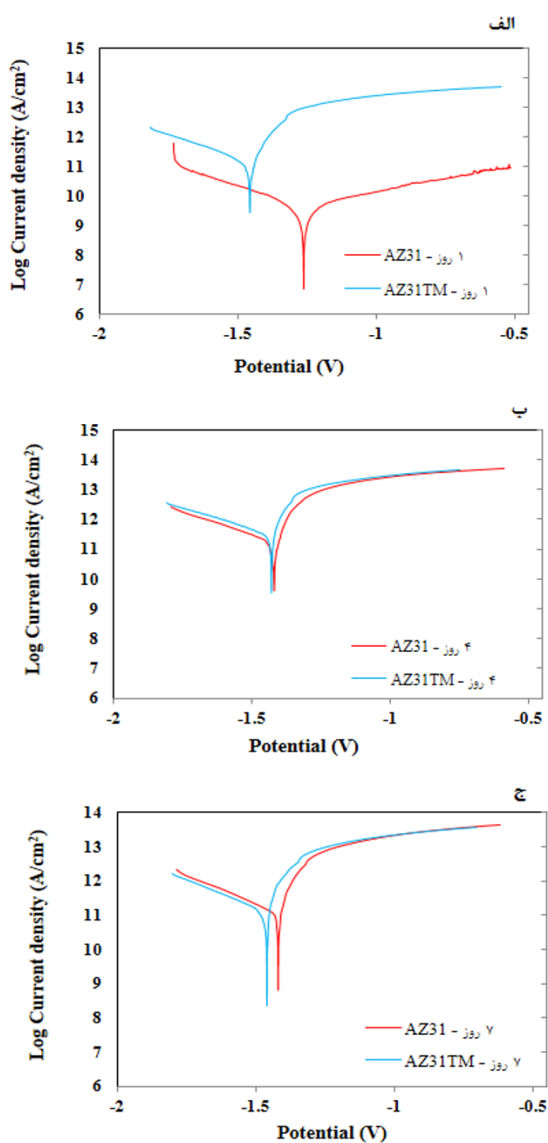
۳-۱- ریزساختار

ریزساختار نمونه‌های AZ31 خریداری شده و AZ31TM در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ (الف و ب)، زمینه اصلی ساختار AZ31 خریداری شده، شامل فاز α -Mg می‌باشد و رسوبات و ناخالصی‌ها به‌طور پراکنده در داخل و یا مرزخانه‌ها قابل رؤیت است. ذرات سفید مشاهده شده در شکل ۱-ب، طبق مطالعات پیشین به‌طور عمده شامل ذرات بین‌فلزی محتوی Al-Mn [۱۴-۱۲] و یا Al-Mn-Fe [۷ و ۱۵] می‌باشند که به‌طور معمول بر روی مرز-دانه‌ها تشکیل می‌شوند. فاز β که شامل $Mg_{17}Al_{12}$ می‌باشد به دلیل مقدار پایین Al در آلیاژ AZ31، قابل تشخیص نیست و یا کسر بسیار کوچکی از ساختار را شامل می‌شود [۱۵ و ۱۶]. عدد اندازه دانه طبق استاندارد ASTM، شش و قطر متوسط دانه در حدود ۲۳ میکرومتر به‌دست آمده است. در شکل ۱-ج مشاهده می‌شود که به دلیل انجام عملیات حرارتی- مکانیکی، اندازه دانه نسبت به نمونه اولیه، بسیار ریزتر شده و دانه‌های تبلور مجدد یافته در بین دانه‌های اولیه و در راستای آن‌ها مشهود است. قطر متوسط دانه و عدد اندازه دانه طبق استاندارد ASTM در این ساختار، به ترتیب نه میکرومتر و ۱۱ به‌دست آمد. هم‌چنین وقوع پدیده دوقلوبی (به‌طور عمده از نوع دوقلوبی کششی) و توزیع آن در نمونه AZ31TM به‌طور تقریباً یکنواختی در تمامی ساختار قابل مشاهده است (شکل ۱-د). در اثر مولفه‌های برشی، تنش اعمالی که به موازات صفحات دوقلوبی و در جهت مناسب قرار داشته‌اند، سبب تشکیل نوارهای دوقلوبی می‌شود [۱۷]. به‌طور معمول در دمای بالاتر از 200°C ، سیستم لغزشی غیر قاعده‌ای در آلیاژ AZ31 فعال می‌گردد [۱۵]، بنابراین با توجه به این که عملیات حرارتی این نمونه در دمای 300°C صورت گرفت، سیستم‌های لغزشی مربوط به صفحات غیر قاعده‌ای فعال شده و اکثر دوقلوبی‌ها به صورت باندهای موازی و غیر متقاطع قابل مشاهده است.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری در مقیاس ۵۰ میکرومتری (الف) آلیاژ AZ31 و (ج) AZ31TM؛ تصاویر میکروسکوپ الکترونی در مقیاس ۵۰ میکرومتری (ب) AZ31 و (د) AZ31TM؛ FD نشان‌دهنده جهت پرس می‌باشد. حروف اختصاری: AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی- مکانیکی.

ضخامت فیلم سطحی است. بنابراین با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که پتانسیل خوردگی نمونه AZ31 از AZ31TM بالاتر و چگالی جریان خوردگی آن، پایین‌تر از AZ31TM است که نشان‌دهنده بالاتر بودن ضخامت لایه فیلم سطحی و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی در نمونه AZ31 در روز اول می‌باشد. از آنجایی که SBF، یک محلول شدید خورنده است هنگامی که نمونه‌ها در محلول SBF غوطه‌ور می‌شوند، به شدت دچار خوردگی می‌گردد و سطح آلیاژها با یک لایه از محصول خوردگی پوشانده شده و ضخامت آن با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد [۲۷].



شکل ۲. منحنی تافل نمونه‌های AZ31 و AZ31TM پس از (الف) یک روز، (ب) چهار روز و (ج) هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C. حروف اختصاری: AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی- مکانیکی.

هم‌چنین در نمونه AZ31TM به دلیل عملیات حرارتی- مکانیکی، رسوبات و ناخالصی‌های کمتری قابل رویت می‌باشد (شکل ۱-د). در مطالعات پیشین نشان داده شده است که در آلیاژ منیزیم AZ31 ریزدانه؛ لغزش غیر قاعده‌ای نقش مهمی برای مناسب‌سازی وضعیت پنج سیستم لغزشی مستقل بازی می‌کند و سرخوردن مرزدانه سبب آزاد سازی تنش متمرکز می‌شود [۱۸]. گسترش دوقلوبی‌های کششی در امتداد محور c، ممکن است در صفحات $\{10\bar{1}2\}$ و $\{11\bar{2}1\}$ [۱۹] و در شروع تغییر شکل پلاستیک رخ داده و در کرنش مشارکت داشته باشند [۲۰-۲۳]. فعال شدن دوقلوبی‌های کششی در شروع تغییر شکل پلاستیک به شدت به شکل‌گیری بافت و اندازه دانه بستگی دارد [۲۴ و ۲۵].

۲-۳- رفتار خوردگی

برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها، از دو روش طیف‌سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی و قطبش الکتروشیمیایی استفاده شد. شکل ۲، منحنی قطبش (تافل) نمونه‌های مورد آزمایش را پس از یک، چهار و هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای محیط (۲۵ °C) نشان می‌دهد. مقدار نرخ خوردگی در روش قطبش، با استفاده از نرم‌افزار IIVIUMSOFT و با وارد کردن اطلاعات مربوط به وزن معادل، چگالی و میزان سطح مقطع نمونه‌ها، به دست آمد. با توجه به این‌که، هر چه میزان شدت جریان (I_{cor} , A/cm²) بیشتر باشد مقدار نرخ خوردگی نیز افزایش می‌یابد، با مشاهده شکل ۲-الف و جدول ۳ می‌توان مشاهده نمود که نرخ خوردگی نمونه AZ31 پس از یک روز غوطه‌وری، به‌طور معناداری پایین‌تر از نمونه AZ31TM می‌باشد. پس از چهار روز جریان خوردگی دو نمونه تقریباً مشابه شده است.

قطر نیم‌دایره بزرگتر در منحنی طیف‌سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (نایکوئیست)، نشان‌دهنده میزان مقاومت به خوردگی بیشتر می‌باشد بنابراین، همان‌طور که در شکل ۳ (الف و ب) مشاهده می‌شود، نمونه AZ31 پس از ۱ و ۴ روز غوطه‌وری در SBF، از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه AZ31TM برخوردار بود که هم‌سو با نتایج آزمون تافل می‌باشد.

علاوه بر این، با توجه به این‌که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) بالا و چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) پایین نشان‌دهنده افزایش

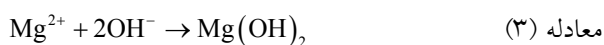
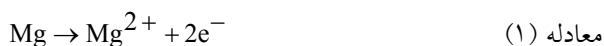
جدول ۳. اطلاعات مربوط به آزمون تافل در دو نمونه AZ31TM و AZ31، پس از یک، چهار و هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C.

| Tafel data | | E_{corr} V | I_{corr} A/cm ² | R_p Ohm | b_a V/dec | b_c V/dec | CR mm/y |
|------------|-------|--------------|------------------------------|-----------|-------------|-------------|---------|
| AZ31 | روز ۱ | -۱,۲۷۵۵ | ۰,۰۰۰۰۴۷۲۶ | ۲۷۵۹۰ | ۰,۵۶۵ | ۰,۳۳۶ | ۰,۱۰۶۶ |
| | روز ۴ | -۱,۷۸۹۱ | ۰,۰۰۲۳۶۷ | ۴۷,۰۸ | ۰,۷۵۹ | ۰,۲۵۰ | ۵۳,۴۲ |
| | روز ۷ | -۱,۷۸۸۹ | ۰,۰۰۱۹۲۴ | ۴۹,۸۷ | ۰,۷۷۷ | ۰,۲۷۹ | ۴۳,۴۳ |
| AZ31TM | روز ۱ | -۱,۸۲۰۵ | ۰,۰۰۱۸۶۸ | ۷۷,۱۴ | ۰,۷۲۳ | ۰,۳۳۳ | ۴۲,۱۶ |
| | روز ۴ | -۱,۷۹۰۸ | ۰,۰۰۳۰۱۱ | ۵۲,۰۹ | ۰,۷۹۹ | ۰,۳۷۰ | ۶۷,۹۵ |
| | روز ۷ | -۱,۷۸۷۲ | ۰,۰۰۱۳۹۹ | ۸۷,۱۱ | ۰,۶۳۸ | ۰,۳۱۶ | ۳۱,۵۸ |

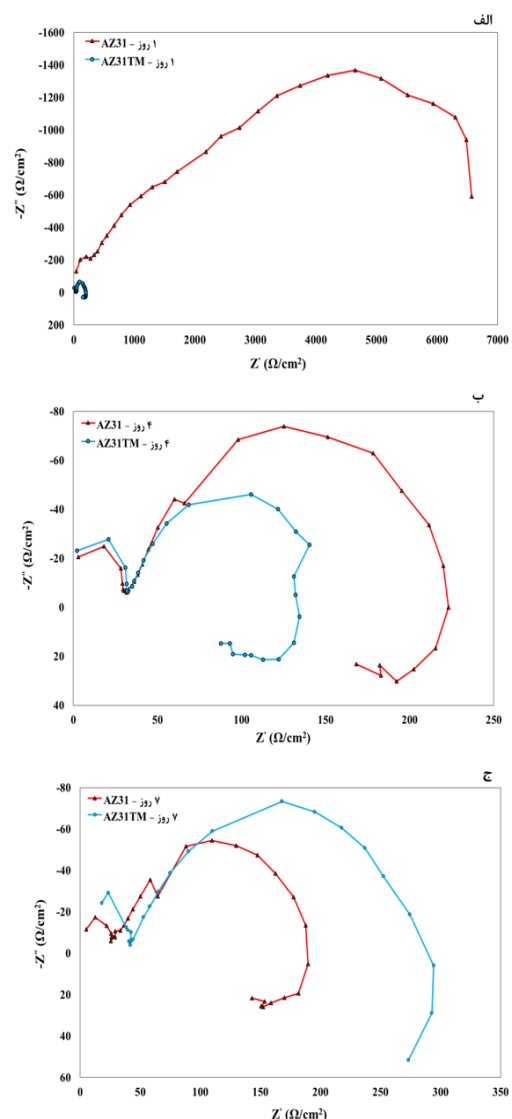
حروف اختصاری: E_{corr} : پتانسیل خوردگی؛ I_{corr} : جریان خوردگی؛ R_p : مقاومت قطبش؛ b_a : شیب آندی؛ b_c : شیب کاتدی؛ CR: نرخ خوردگی؛ AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی-مکانیکی.

مطالعات پیشین حضور یون‌های منیزیم، اکسیژن، کلسیم و فسفر در لایه محصول خوردگی آلیاژ AZ31 را نشان داده است [۲۸و۴]. وجود منیزیم و اکسیژن حاکی از وجود محصولات خوردگی MgO و Mg(OH)₂ است و جزء اصلی فیلم سطحی در آلیاژ AZ31 نیز Mg(OH)₂ می‌باشد [۲۹]. افزایش مقاومت به خوردگی به علت تشکیل لایه Mg(OH)₂ بر روی زمینه است که می‌تواند نفوذ یون‌های خورنده را در زمینه، مهار کند [۲۹]. در واقع، انحلال منیزیم در محیط‌های آبی از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی با تشکیل هیدروکسید منیزیم و تولید گاز هیدروژن همراه است [۳۰].

شکل‌گیری لایه‌های هیدروکسید منیزیم در سطح آلیاژ منیزیم AZ31 می‌تواند در فرآیند زیر توضیح داده شود. در محیط SBF، Mg اکسید شده (معادله ۱) و الکترون‌های تولید شده از طریق اکسیداسیون Mg برای احیای آب مصرف می‌شود (معادله ۲) و هیدروکسید منیزیم تولید شده بر روی سطح آلیاژ رسوب می‌کند (معادله ۳). هنگامی که این واکنش در سطح آلیاژ اتفاق می‌افتد، یک لایه پوششی بر تمام سطوح شکل می‌گیرد [۳۰-۳۲].



علاوه بر ضخامت فیلم سطحی، تفاوت‌های ریزساختاری نیز می‌تواند پاسخگوی تفاوت‌های مشاهده شده



شکل ۳. منحنی نایکوئیست نمونه‌های AZ31 و AZ31TM پس از (الف) یک روز، (ب) چهار روز و (ج) هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C. حروف اختصاری: AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی-مکانیکی.

می‌دهد که نمونه AZ31TM از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به AZ31، برخوردار است. علاوه بر این، بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رفتار خوردگی نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح نمونه AZ31 شامل محصولات خوردگی زیادی است که با رسوب ذرات سفید بزرگ غیر-یکنواخت بر روی ترک‌ها قابل مشاهده است (شکل ۴-الف و ۴-ب). با این حال، محصولات خوردگی کمتری در نمونه AZ31TM مشاهده شد که نشان می‌دهد میزان خوردگی AZ31TM کمتر از AZ31 می‌باشد (شکل ۴-ج و ۴-د). به طور معمول با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول خورنده، ضخامت فیلم پسیو افزایش می‌یابد [۲۷]. افزایش پسیویته، خوردگی موضعی را کم می‌کند [۴۰]. پسیویته فیلم سطحی، تحت تاثیر دو عامل اندازه دانه و ترکیب شیمیایی می‌باشد [۴۰]. با توجه به این که در نمونه AZ31TM کاهش اندازه دانه و ساختار ریزتری را نسبت به نمونه AZ31 داریم، پس از هفت روز غوطه‌وری، پتانسیل شکست فیلم پسیو افزایش یافته و از این رو پسیویته نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش میزان پسیویته، نرخ خوردگی نمونه AZ31TM کاهش و مقاومت در برابر خوردگی آن بهبود می‌یابد. علاوه بر این، در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه AZ31TM، جوانه‌های سوزنی-شکل کلسیم فسفاتی روی لایه‌های خوردگی یافت می‌شوند (شکل ۵) که در نتیجه واکنش بین منیزیم، کلسیم و فسفر موجود در محلول SBF می‌باشد [۲۷].

وجود کلسیم و فسفر در لایه خوردگی می‌تواند تراکم لایه محصول خوردگی را افزایش داده و در نتیجه، سطح در معرض محلول را با گذر زمان کاهش دهند [۲۸]. این امر می‌تواند یکی از دلایل کاهش نرخ خوردگی نمونه AZ31TM پس از هفت روز غوطه‌وری باشد. هم‌چنین حضور رسوبات کلسیم و فسفر در کنار منیزیم و اکسیژن می‌تواند با افزایش موضعی pH بر روی نرخ خوردگی تاثیر گذارد [۲۷]. در pH بالاتر HPO_4^{2-} ناپایدار است و شاید به PO_4^{3-} تبدیل می‌شود. در نتیجه فسفات کلسیم به سرعت در محلول رسوب می‌کند.

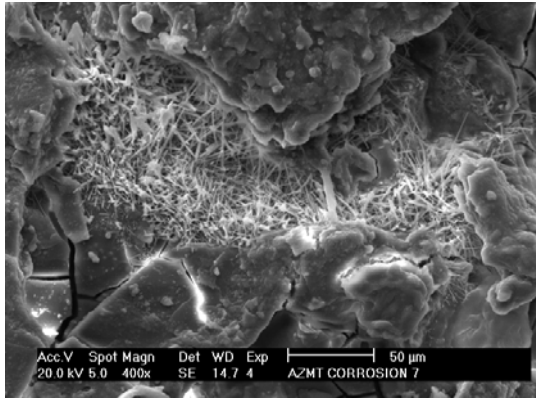
تجمع فسفات کلسیم در طول آزمایش‌های درون‌تنی (in vivo) نیز گزارش شده است [۴۱].

در رفتار خوردگی این نمونه‌ها باشد. تغییرات بلوری مانند اندازه دانه (مرزدانه) و عیوب بلوری (ناجایی و دوقلویی) فاکتورهای موثر بر رفتار خوردگی می‌باشند [۱۴]. مرزهای دانه به عنوان موانع خوردگی عمل می‌کنند و ساختارهای ریزدانه، مرزهای دانه بیشتری را می‌سازند و در نتیجه نرخ خوردگی ساختارهای ریزتر از ساختارهای دانه درشت‌تر، آرام‌تر صورت می‌پذیرد [۱۵].

رالستون و بیربلیس نشان دادند که افزایش تراکم مرز-دانه می‌تواند با کاهش تنش فشاری، به جبران عدم تناسب فلز پایه/اکسید کمک نماید تا از ایجاد ترک در اکسید فیلم جلوگیری شود [۳۳] و اکسیدی پایدارتر بر روی سطح آلیاژهای منیزیم با دانه‌های ریزتر ایجاد شود که می‌تواند موجب بهبود مقاومت به خوردگی گردد [۳۴]. با این وجود، سانگ و همکاران بیان کردند که مرزدانه همیشه نمی‌تواند به عنوان مانع جهت گسترش خوردگی عمل کند [۳۵]. در این راستا، آنگ و همکاران نشان دادند که اثر دوقلویی موجب کاهش اثر اندازه دانه بر خوردگی می‌گردد و موجب تسریع خوردگی درون دانه‌ای می‌شود [۱۵]. بنابراین یکی از دلایل بالاتر بودن نرخ خوردگی نمونه AZ31TM نسبت به AZ31 پس از یک و چهار روز غوطه‌وری، شاید وجود دوقلویی در نمونه AZ31TM است. بالاتر بودن چگالی ناجایی‌ها و وجود دوقلویی‌ها در نمونه AZ31TM، پتانسیل الکتروشیمیایی زمینه منیزیم را کاهش داده و انحلال آندی را افزایش می‌دهد [۳۶].

از آنجایی که انحلال فلز آندی می‌تواند با کاهش پتانسیل تعادلی در نزدیکی ناجایی‌ها، تسریع شود، بنابراین با چگالی بالای ناجایی در نواحی موضعی، مقاومت کمتری نسبت به خوردگی ایجاد می‌شود [۳۷ و ۳۸]. با این حال، پس از چهار روز غوطه‌وری، افزایش نرخ خوردگی در هر دو نمونه رخ داده است. بروز ترک‌ها بر روی فیلم سطحی و در نتیجه نفوذ یون‌های خورنده به زمینه موجب افزایش نرخ خوردگی در هر دو نمونه گردید. شکل‌گیری ترک می‌تواند به دلیل از دست دادن آب محصولات خوردگی و انقباض سطح باشد [۳۹].

پس از هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF، نرخ خوردگی در هر دو نمونه کاهش یافت، اما نمونه AZ31TM از نرخ خوردگی پایین‌تری نسبت به AZ31، برخوردار بوده است (جدول ۳؛ شکل ۲-ج). مطابق با این نتایج، شکل ۳-ج نشان



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی از جوانه‌های سوزنی شکل کلسیم فسفات نمونه AZ31TM پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C. حروف اختصاری: AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی-مکانیکی.

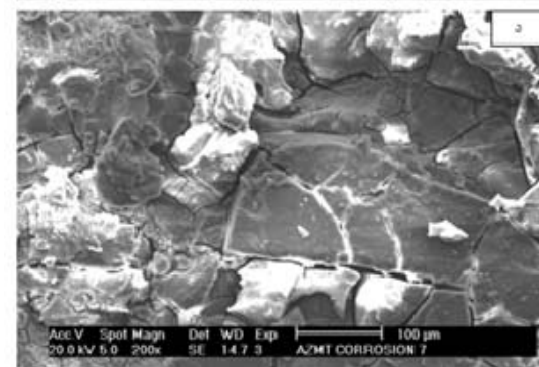
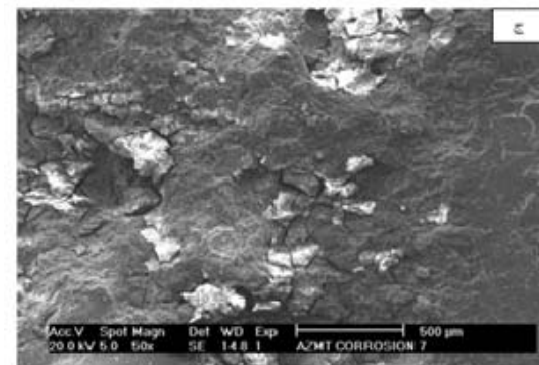
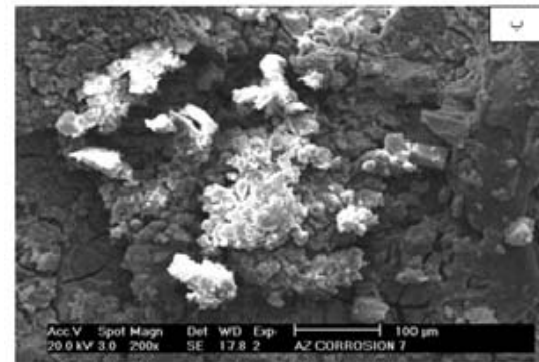
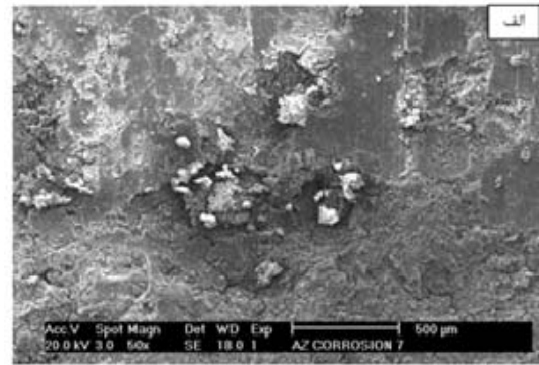
۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نمونه آلیاژ منیزیم AZ31 تحت عملیات حرارتی- مکانیکی شامل پرس گرم در دمای ۲۵۰ °C و سپس عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ °C (نمونه AZ31TM) قرار گرفت و رفتار خوردگی نمونه‌ها پس از یک، چهار و هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج زیر به‌دست آمد:

- عملیات حرارتی- مکانیکی موجب بروز پدیده دوقلویی، تبلور مجدد و اصلاح دانه در نمونه AZ31TM شد.
- اصلاح دانه، وجود مرزهای دانه بیشتر و چگالی جریان خوردگی کمتر در نمونه AZ31TM موجب کاهش نرخ خوردگی این نمونه پس از هفت روز غوطه‌وری در SBF گردید. نمودار مقاومت ظاهری نایکوئیست نیز در تایید این مطلب، نشان داد که میزان مقاومت به خوردگی نمونه AZ31TM بالاتر از نمونه AZ31 می‌باشد.

مراجع

1. Zhao, Z., Guan, R., Wang, X., Dai, C., An, C., Liu, C., et al., Effects of dynamic recrystallisation during deep rolling of semisolid slab and heat treatment on microstructure and properties of AZ31 alloy, *Materials Science and Technology*, 2014, 30 (3), 309-315.
2. Gu, X.N., Zheng, Y.F., A review on magnesium alloys as biodegradable materials, *Frontiers of Materials Science in China*, 2010, 4 (2), 111-115.
3. Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., Jaiswal, S., Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications, *Materials Science and Engineering*, 2016, 68, 948-963.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رفتار خوردگی نمونه AZ31 در دو مقیاس (الف) ۵۰۰ میکرومتر و (ب) ۱۰۰ میکرومتر و نمونه AZ31TM در دو مقیاس (ج) ۵۰۰ میکرومتر و (د) ۱۰۰ میکرومتر، پس از هفت روز غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۲۵ °C. حروف اختصاری: AZ31، آلیاژ AZ31 خریداری شده؛ AZ31TM، آلیاژ AZ31 تحت عملیات حرارتی- مکانیکی.

21. Gharghouri, M., Weatherly, G., Embury, J., Root, J., Study of the mechanical properties of Mg-7.7 at.% Al by in-situ neutron diffraction, *Philosophical Magazine A*, 1999, 79 (7), 1671-1695.
22. Kleiner, S., Uggowitzer, P., Mechanical anisotropy of extruded Mg-6% Al-1% Zn alloy, *Materials Science and Engineering*, 2004, 379 (1), 258-263.
23. Wang, Y., Huang J., The role of twinning and untwining in yielding behavior in hot-extruded Mg-Al-Zn alloy, *Acta materialia*, 2007, 55 (3), 897-905.
24. Bohlen, J., Dobron, P., Meza Garcia, E., Chmelik, F., Lukáč, P., Letzig, D., et al., The effect of grain size on the deformation behaviour of magnesium alloys investigated by the acoustic emission technique, *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8(5), 422-427.
25. Meza-García, E., Dobroň, P., Bohlen, J., Letzig, D., Chmelík, F., Lukáč, P., et al., Deformation mechanisms in an AZ31 cast magnesium alloy as investigated by the acoustic emission technique, *Materials Science and Engineering*, 2007, 462 (1), 297-301.
26. Hänzli, A.C., Gunde, P., Schinhammer, M., Uggowitzer, P.J., On the biodegradation performance of an Mg-Y-RE alloy with various surface conditions in simulated body fluid, *Acta biomaterialia*, 2009, 5(1), 162-171.
27. Zhang, Y., Forsyth, M., Hinton, B., Wallace, G.G., Control of biodegradation of a Mg alloy in simulated body fluid, 18th International Corrosion Congress 2011 (pp. 1813-1820). USA: Australasian Corrosion Association.
28. Zhang, Y., Hinton, B., Wallace, G., Liu, X., Forsyth, M., On corrosion behaviour of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluids and influence of ionic liquid pretreatments, *Corrosion engineering, science and technology*, 2012, 47 (5), 374-382.
29. Tang, H., Wu, T., Xu, F., Tao, W., Jian, X., Fabrication and Characterization of Mg (OH)(2) Films on AZ31 Magnesium Alloy by Alkali Treatment, *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12 (2), 1377-1388.
30. Song, G., Atrens, A., Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Advanced engineering materials*, 2003, 5 (12), 837-858.
31. Song, G.L., Atrens, A., Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced engineering materials*, 1999, 1 (1), 11-33.
32. Zong, Q., Wang, L., Sun, W., Liu, G., Active deposition of bis (8-hydroxyquinoline) magnesium coating for enhanced corrosion resistance of AZ91D alloy, *Corrosion Science*, 2014, 89, 127-136.
33. Ralston, K., Birbilis, N., Effect of grain size on corrosion: a review, *Corrosion*, 2010, 66 (7), 075005-075013.
34. Orlov, D., Ralston, K., 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.
35. Song, G.L., Xu, Z., Effect of microstructure evolution on corrosion of different crystal surfaces of AZ31 Mg alloy in a chloride containing solution, *Corrosion Science*, 2012, 54, 97-105.
36. Ben-Hamu, G., Eliezer, A., Gutman, E., Retracted: Electrochemical behavior of magnesium alloys strained in buffer solutions, *Electrochimica acta*, 2006, 52 (1), 304-313.
37. Kokubo, T., Takadama, H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006, 27 (15), 2907-2915.
38. Lu, L., Liu, T., Chen, J., Wang, Z., Microstructure and corrosion behavior of AZ31 alloys prepared by dual directional extrusion, *Materials & Design* (1980-2015), 2012, 36, 687-693.
4. Song, Y., Shan, D., Chen, R., Zhang, F., Han, E.H., Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering*, 2009, 29 (3), 1039-1045.
5. Choi, H., Kim, W., Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2015, 51, 291-301.
6. Altan, T., Ngaile, G., Shen, G., Cold and hot forging: fundamentals and applications: ASM international, 2005.
7. Alvarez-Lopez, M., Pereda, M.D., Del Valle, J., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M., Ruano, O.A., et al., Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids, *Acta Biomaterialia*, 2010, 6 (5), 1763-1771.
8. Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N., Blawert, C., Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials, *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10 (8), 3-14.
9. Kim, W., Lee, H., Park, J., Kim, M., Yoon, U., Forging of Mg-3Al-1Zn-1Ca alloy prepared by high-frequency electromagnetic casting, *Materials & Design*, 2009, 30 (10), 4120-4125.
10. Ogawa, N., Shiomi, M., Osakada, K., Forming limit of magnesium alloy at elevated temperatures for precision forging, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2002, 42 (5), 607-614.
11. Junwei, L., Shiqiang, L., Jianbao, H., Zipeng, O., Mingliang, R., The effect of microstructure and the related bio-corrosion behavior of AZ91D Mg alloy in SBF artificial body fluid, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015, 62 (3), 182-186.
12. Pardo, A., Merino, M., Coy, A.E., Arrabal, R., Viejo, F., Matykina, E., Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl, *Corrosion Science*, 2008, 50 (3), 823-834.
13. Pardo, A., Merino, M., Coy, A., Viejo, F., Arrabal, R., Feliú, S., Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media, *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (27), 7890-7902.
14. Song, G.L., Xu, Z., The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet, *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (13), 4148-4161.
15. Aung, N.N., Zhou, W., Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, 2010, 52 (2), 589-594.
16. Zhang, J.L., Liu, Y.L., Liu, J., Yu, Y.c., Wang, S.b., The effect of Gd element and solution treatment on the microstructure of AZ31 magnesium alloy and its kinetic model, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663, 610-616.
17. Kaibyshev, O., Kazachkov, I., Zaripov, N., The influence of texture on the mechanical properties of a superplastic magnesium alloy, *Journal of materials science*, 1988, 23 (12), 4369-4374.
18. Chino, Y., Kimura, K., Mabuchi, M., Twinning behavior and deformation mechanisms of extruded AZ31 Mg alloy, *Materials Science and Engineering*, 2008, 486 (1), 481-488.
19. Fan, H., El-Awady, J.A., Molecular Dynamics Simulations of Orientation Effects During Tension, Compression, and Bending Deformations of Magnesium Nanocrystals, *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82 (10), 101006.
20. Ball, E., Prangnell, P., Tensile-compressive yield asymmetries in high strength wrought magnesium alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31 (2), 111-116.

39. Bakhsheshi-Rad, H., Idris, M., Abdul-Kadir, M., Ourdjini, A., Medraj, M., Daroonparvar, M., et al., Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys, *Materials & Design*, 2014, 53, 283-292.
40. Liao, J., Hotta, M., Yamamoto, N., Corrosion behavior of fine-grained AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, 2012, 61, 208-214.
41. Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C., et al., In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 2005, 26 (17), 3557-3563.