فصلنامەي علمى ومهذلي دورهی ۱۰، شمارهی ۴، زمستان ۱۴۰۰

# تأثیر زمان پوششدهی بر رفتار خوردگی پوششهای سرامیکی ایجاد شده حاوي نانوذرات هيدروكسي آپاتيت به روش اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمایی روی آلیاژ منیزیمی AZ31 در محلول شبیهساز بدن

نوع مقاله: علمي پژوهشي

راضيه چهارمحالى'،آرش فتاح الحسينى'\*

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان <sup>۲</sup>استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

\*a.fattah@basu.ac.ir

### اطلاعات مقاله:

چکندہ:

<b>دریافت:</b> ۲۰ مرداد ۱۴۰۰	در این پژوهش، تأثیر زمان انجام فرآیند پوششدهی بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ31 پوشش
<b>پذیرش:</b> ۲۵ مهر ۱۴۰۰	داده شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مورد بررسی قرارگرفته است. بهمنظور این بررسی،
صفحه ۱۸ تا صفحه ۲۹	الکترولیت پایه فسفاتی حاوی نانوذرات هیدروکسیآپاتیت در زمانهای مختلف ۵، ۱۰و ۱۵ دقیقه مورد استفاده
در دسترس در نشانی:	قرار گرفت. ویژگیهای سطح و ترکیب شیمیایی پوششها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی
www.ijcse.ir	پراش پرتوایکس مورد بررسی قرار گرفت. خواص خوردگی پوشش ها در محیط شبیه ساز بدن توسط آزمایش های
زبان نشريه: فارسى	پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرارگرفته است. نتایج حاصل از
شاپا چاپی: ۲۳۵۲–۲۳۲۲	این پژوهش نشان داد که با افزایش زمان پوشش دهی تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخلها و ضخامت پوششها افزایش
شايا الكترونيكي:	یافت. پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کمترین درصد تخلخل را در بین نمونهها داراست. همچنین
پ ۲۷۸۳–۳۰۰۳	نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در ۱۰ دقیقه دارای کمترین چگالی جریان خوردگی
	(۲/۳۳× ۲/۳۳ آمپر بر سانتیمتر مربع) در بین نمونهها بود.

#### كليدواژه:

20.1001.1.23222352.1400	.10.0.16.9	:DO	کد R
		وديناميک.	پتانسي
	پلاريزاسيون	<u>شیمیایی،</u>	الكترو
	امپدانس	سنجى	طيف
	ر خوردگی،	مايى، رفتار	<i>پلاس</i> ه
	الكتروليتي	اسيون	كسيل
	AZ31B	منيزيمي	الياژ



#### 1- مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن از سبکترین فلزات محسوب میشوند که نسبت استحکام به وزن بالای آن کاربرد آنها را در صنايع حملونقل و هوافضا افزايش داده است. علاوه بر اين، به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی خوب، زیستسازگاری و زیست تجزیه پذیری از آن ها به طور وسیعی در صنایع پزشکی استفاده می شود [۱– ۵]. اما مشکل اصلی منیزیم و آلیاژهای آن، نرخ خوردگی بالا در بدن است که استفاده از آنها را محدود می سازد لذا محافظت از آن ها در محیطهای خورنده، بهویژه در محیطهای درون تنی از اهمیت ویژهای برخوردار است [۶– ۹]. استفاده از عملیات سطحی راهکار مؤثری جهت کنترل خوردگی آلیاژهای پایه منیزیم به شمار میرود. تاکنون از عملیات سطحی مختلی جهت کنترل خوردگی این مواد استفاده شده است. این عملیات شامل پوشـش.های تبدیلی، آبکاری، آندایزینگ، رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار می باشند [۱۰ – ۱۲]. یکی از محبوب ترین روش های مورد استفاده برای عملیات سطحی منیزیم و آلیاژهای آن فرآیند اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي است. اين فرآيند نشأت گرفته از فرآیند آندایزینگ معمولی است. در این روش همانند روش آندایزینگ از اعمال اختلاف پتانسیل متغیر بین آند و کاتد استفاده میشود. اما در این روش با افزایش اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد و رسیدن آن به مقادیر ولتاژ شکست، تخلیههای الکتریکی بر سطح آند رخ میدهد [۱۳– ۱۷]. گرمای زیاد آزاد شده در محل های تخلیه الکتریکی، یونیزه شدن محلول به همراه ذوب زیرلایه را در یے دارد و در نہایت با انجام زنجیرہ ای از واکنش های الکتروشیمیایی و ترموشیمیایی در اتمسفر پلاسما، پوشش

سرامیکی اکسیدی با ترکیبی پیچیده بر سطح فلز تشکیل می شود. مطالعات اخیر نشان داده است با استفاده از فرآینـد اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي، پوشش نسبتاً ضخيم و متراکم بر روی زیر لایهی منیزیم تشکیل می شود و می تواند خواص خوردگی آن را شدیداً بهبود بخشد [۱۸– ۲۲]. همچنین با توجه به ماهیت فرآیند تشکیل و رشد یوشش، در اثر وقوع تخلیههای الکتریکی، سطح پوشش پس از اتمام فرآیند دارای حفرات بسیاری میشود که افـزایش حفـرات و بزرگتر شدن آن ها میتوانند تأثیر نامناسبی بر کیفیت پوشش گذاشته و منجر به تضعیف خواص پوشش در تماس با محیطهای خورنده شود. ازاینرو رسیدن به یک حالت بهینه ضروری به نظر میرسد. با توجه به مبانی فیزیکی و شیمیایی فرآیند، پارامترهایی از قبیل چگالی جریان، مدت زمان فرآیند، چرخهی کاری و ترکیبات الکترولیت بر روی خواص نهایی پوشش، بسیار تأثیرگذار میباشند [۲۳– ۲۸]. در این میان، زمان انجام فرآیند پوششدهی بر روی کیفیت و خواص پوشش بسیار تأثیرگذار است. در این پـژوهش، بـه بررسی اثر زمان های مختلف پوشش دهی (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در پوششهایی حاوی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت بر روى ألياژ منيزيم پرداخته شده است كه موجب تغييرات چشمگیری در ریزساختار و میزان تخلخل پوشش شده است و در ادامه رفتار خوردگی پوششها در محلول شبیهساز بدن بررسی شده است.

#### ۲- فعالیتهای تجربی

جهت انجام فرآیند پوششدهی از ورق آلیاژ منیزیمی AZ31B به ضخامت ۳ میلیمتر و ابعاد ۱۵×۲۰ میلیمتر استفاده شد. به منظور رفع آلودگی، سطح و لبه نمونه ها با

دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰ **۱۹** 

سنبادههایی به ترتیب از شمارههای ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ صیقل داده شدند. پس از سنبادهزنی، نمونهها با آب مقطر شسته و در نهایت با جریان هوای سرد خشک شدند. در این فرآیند قطعه نقش آند و ظرف حاوی الکترولیت که از جنس فولاد زنگنزن بود نقش کاتد را ایف کردند. جهت انجام فرآیند پوششدهی از منبع تغذیه مدل PM 700/7 PRC(IPS) استفاده شد. الكتروليت مورد استفاده در این فرآینـد ترکیبـی از ۵ گـرم بـر لیتـر فسـفات سـدیم (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O))، ۳ گرم بر لیتر یتاسیم هیدروکسید (KOH) و ۱۵ گرم بر لیتر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت (HA) بود. نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده در این پژوهش به روش رسوب شیمایی تر انجام شده است. ذرات بهطور عمده ساختار شبه کروی دارنـد و انـدازه أنهـا ۱۶۵ نانومتر محاسبه شده است. مراحل سنتز نانوذرات هیدروکسیآپاتیت و نتایج حاصل از آن در پژوهشی بـهطـور كامل شرح داده شده است [۲۹]. شرایط انجام یوشش دهی نمونهها در زمانهای مختلف در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱ - شرایط پوششدهی نمونهها در فر آیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

چگالی	چرخه کاري	فر کانس	زمان	نمونه
جريان (آمپر)	(درصد)	(هر تز)	(دقيقه)	
١	۵۰	1	۵	t 5
١	۵۰	1	۱.	t 10
١	۵۰	1	10	t 15

آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B بدون

پوشش و دارای پوشش در محلول شبیهساز بدن انجام شده است. در آزمونهای الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات میکرو اتولب به روش سه الکترودی استفاده شد. سیم نقره در محلول اشباع نقره/کلرید نقره (Ag/AgCI) به عنوان الكترود مرجع و ميله پلاتيني به عنوان الكترود كمكي و نمونههای مورد آزمایش بهعنوان الکترود کاری مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا نمونهها برای رسیدن به حالت پایدار تحت شرایط پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه در محلول خــوردگی قــرار داده شــدند. طيفســنجی اميــدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه طول موج ۱۰± میلی ولت انجام شد. برای بررسی ریزساختار و ضخامت پوشش ها از دستگاه ميكروسكوپ الكتروني روبشي (FEI ESEM QUANTA200). استفاده شد. برای اندازه گیری ضخامت پوشش ها از نرم افزار Image J استفاده شد. همچنین برای محاسبه درصد و اندازه تخلخلهای پوشش از نرمافزار MIP استفاده شد. در این بررسی از الگوی پراش پرتو ایکس بهدست آمده به روش Grazing توسط پـراشدهنـده Philips PW1730 در زاویـه پراش ۲۰ تا ۸۰ درجه جهت تعیین فازهای موجود در نمونهها استفاده شد. در این روش اشعه ایکس با زاویه ۴ درجه به نمونه برخورد می کند که این زاویه در طـول آنـالیز ثابت خواهد ماند و تنها أشكارساز دستگاه عملیات اسکن را انجام مىدهد. با توجه به زاويه كم برخورد اشعه به نمونه، عمق نفوذ اشعه در نمونه كمتر خواهد شد و اطلاعات مفیدی از لایه مورد نظر را در اختیار قرار خواهد داد. جهت تحلیل نتایج از نرمافزار Xpert HighScore استفاده شد.

'Simulated body fluid (SBF)



## 3- نتایج و بحث

#### ۳-1- ریزساختار سطح و سطح مقطع پوششها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونههای پوشش داده شده در زمانهای مختلف (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در شکل ۱ الف– ج آورده شده است. مشخصه اصلی پوشش ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، بعد از شکست دیالکتریک، حفرههایی است که از خروج منکست دیالکتریک، حفرههایی است که از خروج حبابهای پلاسما از کانالهای تخلیه و انفجار آنها روی سطح پوشش به وجود میآیند. میتوان فرآیند پوشش دهی سطح پوشش به وجود میآیند. میتوان فرآیند پوشش دهی نوب را به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول کانالهای تخلیه به دلیل شکست دیالکتریک تشکیل می شوند و عناصر آلیاژی از زیرلایه به داخل این کانالها کشیده میشوند. در ادامه عناصر آلیاژی با یونهای داخل الکترولیت واکنش داده و اکسید میشوند. و در نهایت، مواد الکترولیت سرد

ساختار متخلخل هستند [۳۰–۳۲]. شکل ۲ نمودار ستونی مربوط به مقادیر درصد تخلخل و اندازه تخلخلها در زمانهای مختلف پوشش دهی را نشان می دهد.

همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان فرآیند از ۵ تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخل ها افزایش می یابد زیرا با افزایش زمان پوشش دهی و افزایش ضخامت پوشش محلهای مناسب برای ایجاد زیر تخلیه کاهش می یابد. تحت این شرایط جریان آندی برای عبور از پوششی با ضخامت بیش تر و رسیدن به زیرلایه نیازمند انرژی بالاتری است به همین دلیل تعداد ریز تخلیه ها کاهش اما میانگین اندازه آن ها افزایش می یابد. نمونه پوشش داده شده در ۱۵ دقیقه به علت اندازه تخلخل های بزرگتر، درصد تخلخل بیش تری نسبت به سایر نمونه ها دارد.



شکل ۱ – تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح در زمانهای مختلف پوششدهی (الف) ۵، (ب) ۱۰ و (ج) ۱۵ دقیقه.

دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰ ۲



شکل ۲- نمودار ستونی مربوط به اندازه و درصد تخلخل پوششهای ایجاد شده در زمانهای مختلف.

نمونـه پوشـش داده در ۵ دقیقـه اگرچـه دارای انـدازه تخلخلهای کوچکتری نسبت به نمونه پوشش دادهشده در ۱۰ دقیقه است اما تعداد تخلخلهای آن بیشتر است لـذا نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقـه کـمترین درصد تخلخل را دارد.

شکل ۱ د-ه تصاویر سطح مقطع پوششهای ایجاد شده در زمانهای مختلف را نشان میدهد. پیوستگی مناسبی بین همه پوششها و زیرلایه وجود دارد. همان طور که مشاهده میشود با افزایش زمان پوششدهی ضخامت پوششهای سرامیکی افزایش مییابد. در مدت زمان ۵ دقیقه پوششی با میانگین ضخامت ۱۰/۵ میکرومتر بهدست آمد با افزایش زمان پوششدهی میانگین ضخامت نهایی برای پوشش زمان پوشش دهی میانگین ضخامت نهایی برای پوشش با ۱۷/۵ و ۲۰/۳ میکرومتر است. این افزایش ضخامت به دلیل افزایش ولتاژ جرقهزنی در زمانهای بالاتر است. ولتاژ جرقهزنی بالاتر منجر به ایجاد جرقههایی با انرژی بالاتر و در نتیجه تولید مواد مذاب میشود. این مواد مذاب تحت

۲۲ دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰

دمای بالا راحت تر می توانند از کانال های تخلیه خارج شوند و روی سطح رسوب کنند و تشکیل پوشش اکسیدی ضخیم تر دهند.

#### ۲-۳- بررسی ترکیب فازی پوشش

الگوی پراش پرتوایکس به روش Grazing از پوشش ایجاد شده در زمان ۱۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف الگوی پراش پرتوایکس به روش Grazing بعد از عملیات پوششدهی نشاندهنده تشکیل فازهایی در پوشش است. وجود پیکهای فاز Mg0 بیانگر ذوب شدن زیرلایه و است. وجود پیکهای فاز Mg0 بیانگر ذوب شدن زیرلایه و اکسید شدن آن است. در ساختار بلورهای پوشش علاوه بر فاز بلورهای Mg0 مقداری فاز 2(4PO) Mg3 نیز شناسایی گردید. وجود فاز 2(4PO) Mg3 حاکی از واکنش بین آنیون های حاصل از نمک فسفاتی با کاتیون حاصل از انحلال زیرلایه است. در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد، آنیونهای -403 موجود در الکترولیت به سمت آند حرکت کرده و از طریق کانالهای تخلیه با کاتیون



های<sup>+2</sup>Mg وارد واکنش شده و از این طریق منجر به ایجاد فاز Mg<sup>2</sup>(PO4) در ساختار بلورهای پوشش میشود. پیک هیدروکسی آپاتیت نشان دهنده ورود خنثی نانوذرات به داخل پوشش است این نانوذرات بدون تغییر در ترکیب شیمیایی به داخل پوشش راه یافتند.



شکل ۳– الگوی پراش پر توایکس به روش Grazing در مدت

زمان ۱۰ دقیقه پوششدهی.

۴- رفتار خوردگی نمونهها ۴-1- آزمون امیدانس الکتروشیمیایی

شکل ۴- الف منحنیهای نایکویست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و نمونههای پوشش داده شده در زمانهای مختلف را نشان میدهد. این نمودارها، قسمت حقیقی امپدانس بر قسمت موهومی آن پس از ۳۰ دقیقه غوط موری در محلول SBF رسم شده است. نمودار نایکویست (۴- الف) نشان میدهد، که نمونه بدون پوشش دارای رفتار القایی است زیرا لایه اکسید منیزیم تشکیل شده به علت مقاومت به خوردگی کم محلول خوردنده از آن عبور کرده و به زیرلایه رسیده و باعث بروز رفتار القایی میشود. منحنیهای نایکویست برای نمونههای پوشش داده شده دارای دو نیم حلقه خازنی



شکل ۴- منحنی (الف) نایکویست آلیاژ AZ31B و نمونههای پوشش داده شده در زمانهای مختلف، (ب) مدار الکتریکی معادل بهمنظور مدلسازی رفتار خوردگی یوششها

دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰ 🌱

حلقه ایج اد شده در فرکانس های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی و در فرکانس های پایین مربوط به لایه محافظ داخلی است [۳۳– ۳۳]. با مقایسه قطر حلقه ها در نمودارهای نایکویست ارائه شده میتوان مشاهده کرد که نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیش *ت*رین مقاومت لایه داخلی و خارجی را نسبت به دو نمونه دیگر دارد. برای پردازش داده های امپدانس از مدار الکتریکی معادل شکل ۴ – ب استفاده شد. در این مدار معادل، Rs مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکترود مرجع، Rinner مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکترود مرجع، coute نازی ثابت لایه فشرده داخلی و عنصر فازی ثابت لایه فشرده داخلی و عنصر فازی ثابت لایه متخلخل خارجی بودند. مقادیر المان های به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ – پارامترهای امپدانس بهدست آمده از مدار معادل

$R_{outer}$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{inner}$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	نمونه
•/47	-	AZ31B
10	۲۰/۵	t 5
9V/V	٧٦	t 10
۲	6	t 15

جدول ۲ نتایج حاصل از مدل سازی داده های بهدست آمده از طیفسنجی امپدانس توسط مدار معادل شکل ۴- ب را نشان میدهد. نتایج نشان داد که مقاومت خوردگی آلیاژ AZ31B با اعمال پوشش افزایش یافت. مقدار مقاومت لایه داخلی (Rinner) برای همه پوششها بسیار بزرگتر از مقاومت لایه خارجی (Router) بود. این موضوع نشان داد که لایه متراکم داخلی نقش مهمتری در محافظت پوششها

۲۴ دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰

در مقابل خوردگی ایفا کرد. نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای بیش ترین مقاومت لایه داخلی (۷۶ کیلو اهم سانتیمتر مربع) و مقاومت لایه خارجی (۶۷/۷ کیلو اهم سانتیمتر مربع) و در نتیجه بهترین رفتار خوردگی بود. کم ترین مقاومت لایه داخلی و خارجی نیز برای نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۵ دقیقه مشاهده شد.

## ۲-۴- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش در محلول شبیهساز بدن در شکل ۵ نشان دادهشده است. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برونیابی تافل بهدست آمد که با استفاده از ایان روش می توان مقاومت پلاریزاسیون را دقیقاً اندازهگیری کرد. با اعمال پوششهای سارامیکی روی آلیاژ AZ318، منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به همه پوششها نسبت به زیرلایه به سمت پتانسیل منفیتر و چگالی جریان خوردگی کمتر انتقال یافتند. این نشان میدهد که با اعمال پوشش سرامیکی تمایل ترمودینامیکی باری وقاقع پدیده خوردگی افزایش یافت، درحالی که سینتیک خوردگی کاهش یافت.

اطلاعات الکتروشیمیایی استخراجشده از شکل ۵ نظیر پتانسیل خوردگی (Ecorr) و چگالی جریان خوردگی (icorr) در جدول ۳ ارائه شدهاند. هر سه نمونه دارای پوشش، مقاومت به خوردگی بیشتری در مقایسه با نمونه پوشش، مقاومت به خوردگی بیشتری در مقایسه با نمونه پوشش دهم داشتند. این امر نشان میدهد که فرآیند پوششدهی به طور قابل توجهی باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه شد. نتایج نشان داد که نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کمترین چگالی جریان





پلاسمایی بهطور مؤثری رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31B را بهبود میبخشد. بنابراین پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای کمترین چگالی جریان خوردگی (<sup>۸–</sup>۲۰× ۲/۳۳ آمپر بر سانتیمتر مربع) بود. با در نظرگیری نتایج حاصل از همهی آزمایشهای صورت گرفته مشخص شد که ضخامت تأثیر زیادی در رفتار خوردگی پوششها ندارد و عامل تعیین کننده درصد تخلخل پوشش است.

مراجع

- N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar, and M. Koç, "Review of magnesium-based biomaterials and their applications," Journal of Magnesium and Alloys, vol. 6, no. 1, pp. 23–43, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jma.2018.02.003.
- [2] C. Prins, "Engineering Applications of Artificial Intelligence Two memetic algorithms for heterogeneous fleet vehicle routing problems," Engineering Applications of Artificial Intelligence, vol. 22, no. 6, pp. 916–928, 2009, doi: 10.1016/j.engappai.2008.10.006.
- [3] Y. Yang, X. Xiong, J. Chen, X. Peng, D. Chen, and F. Pan, "Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020," Journal of Magnesium and Alloys, vol. 9, no. 3, pp. 705–747, May 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.04.001.
- [4] Y. Yang et al., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives," Materials & Design, vol. 185, p. 108259, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108259.
- [5] L. Hou et al., "In vitro and in vivo studies on biodegradable magnesium alloy," Progress in Natural Science: Materials International, vol. 24, no. 5, pp. 466–471, 2014, doi: 10.1016/j.pnsc.2014.09.002.
- [6] S. Feliu and I. Llorente, "Corrosion product layers on magnesium alloys

۲۵	زمستان ۱۴۰۰	شما <b>ر</b> هی ۴	دورهی ۱۰

خوردگی (۸-۱۰×۲/۳۳ آمپر بر سانتی متر مربع) و در نتیجـه بیش ترین مقاومت به خوردگی بود.



شکل ۵– نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوششها در

محلول شبیه ساز بدن بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری.

جدول ۳– پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از منحنیهای

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr} (A \ cm^{-2})$	نمونه
-1/٣۶	۸/۲۳×۱۰ <sup>-۶</sup>	AZ31B
-1/41	4/32×1^	t 5
-1/49	۲/۳۳×۱۰ <sup>-۸</sup>	t 10
-1/0.	$4/\Lambda1 \times 1 \cdot ^{-\Lambda}$	t 15

۵- نتیجهگیری

در این پژوهش اثر زمان پوششدهی بر خواص خوردگی پوششهای ایجاد شده روی آلیاژ منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای متراکمترین ساختار با کمترین درصد تخلخل (۴/۵ درصد) بود. همچنین اندازهگیریهای طیفسینجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی تأثیر زمان پوششدهی بر رفتار خوردگی پوششهای سرامیکی ایجاد شده حاوی ...

and K. Babaei, "Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review," Journal of Magnesium and Alloys, May 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.05.001.

- [14] S. Fatimah, M. P. Kamil, D. I. Han, W. Al-Zoubi, and Y. G. Ko, "Development of anti-corrosive coating on AZ31 Mg alloy subjected to plasma electrolytic oxidation at sub-zero temperature," Journal of Magnesium and Alloys, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.07.013.
- [15] N. Nashrah, S. H. Baek, and Y. G. Ko, "Nucleation and growth behavior of coating film on Mg–Al–Zn alloy with different surface topographies via plasma electrolytic oxidation," Journal of Magnesium and Alloys, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.06.009.
- [16] T. Wu, C. Blawert, X. Lu, M. Serdechnova, and M. L. Zheludkevich, "Difference in formation of plasma electrolytic oxidation coatings on MgLi alloy in comparison with pure Mg," Journal of Magnesium and Alloys, May 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.03.017.
- [17] A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, M. Nouri, and K. Babaei, "Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review," Journal of Magnesium and Alloys, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.05.020.
- [18] Z. Li et al., "Creating high-performance bi-functional composite coatings on magnesium–8lithium alloy through electrochemical surface engineering with highly enhanced corrosion and wear protection," Journal of Alloys and Compounds, vol. 818, p. 153341, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153341.
- [19] J. Chen, Y. Zhang, M. Ibrahim, I. P. Etim, L. Tan, and K. Yang, "In vitro degradation and antibacterial property of a copper-containing micro-arc oxidation

AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability," Applied Surface Science, vol. 347, pp. 736–746, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.189.

- [7] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, and K. Babaei, "Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review," Journal of Magnesium and Alloys, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.07.004.
- [8] M. S. P, R. K, and S. N. TSN, "Controlling the rate of degradation of Mg using magnesium fluoride and magnesium fluoride-magnesium phosphate duplex coatings," Journal of Magnesium and Alloys, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.06.005.
- [9] X. Li, X. Liu, S. Wu, K. W. K. Yeung, Y. Zheng, and P. K. Chu, "Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface," Acta Biomaterialia, vol. 45, pp. 2–30, 2016, doi: 10.1016/j.actbio.2016.09.005.
- [10] S. Pommiers, J. Frayret, A. Castetbon, and M. Potin-Gautier, "Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys," Corrosion Science, vol. 84, pp. 135–146, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.03.021.
- [11] T. S. N. Sankara Narayanan, I. S. Park, and M. H. Lee, "Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges," Progress in Materials Science, vol. 60, no. 1, pp. 1–71, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.08.002.
- [12] M. Ali et al., "Surface modification and cytotoxicity of Mg-based bio-alloys: An overview of recent advances," Journal of Alloys and Compounds, vol. 825, p. 154140, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154140.
- [13] A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali,

۲۶ دورهی ۱۰ شمارهی ۴ زمستان ۱۴۰۰



185, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.006.

- [26] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, and K. Babaei, "Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review," Applied Surface Science Advances, vol. 6, p. 100131, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100131.
- [27] T. Monetta, P. Parnian, and A. Acquesta, "Recent advances in the control of the degradation rate of PEO treated magnesium and its alloys for biomedical applications," Metals, vol. 10, no. 7, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/met10070907.
- [28] Z. Shahri, S. R. Allahkaram, R. Soltani, and H. Jafari, "Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy," Journal of Magnesium and Alloys, vol. 8, no. 2, pp. 431–440, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2018.10.001.
- [29] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, and H. Esfahani, "Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation," Journal of Asian Ceramic Societies, vol. 8, no. 1, pp. 39–49, 2020, doi: 10.1080/21870764.2019.1698143.
- [30] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications," Journal of Magnesium and Alloys, vol. 5, no. 1, pp. 74–132, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
- [31] M. Toorani and M. Aliofkhazraei, "Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment," Surfaces and Interfaces, vol. 14, pp. 262–295, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2019.01.004.
- [32] S. Farshid and M. Kharaziha, "Micro and nano-enabled approaches to improve the performance of plasma electrolytic

ای ۱۰ شمارهی ۲ رمستان ۱۳۰۰ ۲	دورهي ۱۰	شمارهی ۴	زمستان ۱۴۰۰	27
------------------------------	----------	----------	-------------	----

coating on Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr alloy," Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 179, no. March, pp. 77–86, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.03.023.

- [20] W. Yu et al., "Novel fluoridated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application," Applied Surface Science, vol. 464, no. September 2018, pp. 708–715, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.148.
- [21] M. Molaei, K. Babaei, and A. Fattah-"Improving alhosseini. the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nanoand micro-sized additives into the electrolytes: A review," Journal of Magnesium and Alloys, vol. 9, no. 4, pp. 1164-1186, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2020.11.016.
- [22] T. W. Clyne and S. C. Troughton, "A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals," International Materials Reviews, vol. 64, no. 3. pp. 127–162, 2019, doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
- [23] F. Chen, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Effect of Graphene on Micro-Structure and Properties of MAO Coating Prepared on Mg-Li Alloy," vol. 12, pp. 6081– 6091, 2017, doi: 10.20964/2017.07.59.
- Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. F. Chen, Y. [24] Guo, and C. Ning, "Effect of oxidation time on the corrosion behavior of microproduced oxidation AZ31 arc magnesium alloys in simulated body fluid," Journal of Alloys and Compounds, vol. 543, pp. 109–117, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.130.
- [25] X. Lu, C. Blawert, M. Mohedano, N. Scharnagl, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy," Surface and Coatings Technology, vol. 289, pp. 179–



oxidation coated magnesium alloys," Journal of Magnesium and Alloys, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.11.004.

- G. Rapheal, S. Kumar, N. Scharnagl, and [33] C. Blawert, "Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives," Surface and Coatings Technology, vol. 289, pp. 150-164, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.033.
- [34] R. Chaharmahali, k. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, "Corrosion Behavior of Calcium-Phosphorus Coatings on AZ31B Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Hank's Balanced Salt Solution," Analytical & Bioanalytical Electrochemistry, vol. 11, no. 6, pp. 703–714, 2019.
- [35] H. Tang, T. Wu, H. Wang, X. Jian, and Y. Wu, "Corrosion behavior of HA containing ceramic coated magnesium alloy in Hank's solution," Journal of Alloys and Compounds, vol. 698, pp. 643–653, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.168.
- [36] J. Yang, X. Lu, C. Blawert, S. Di, and M. L. Zheludkevich, "Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation," Surface and Coatings Technology, vol. 319, pp. 359–369, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.001.

## Effect of Coating Time on the Corrosion Behavior of Ceramic Coatings Containing Hydroxyapatite Nanoparticles by Plasma Electrolytic Oxidation Method on AZ31 Mg Alloy in Simulated Body Fluid

Razieh Chaharmahali<sup>1</sup>, Arash Fattah-Alhosseini<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Ph.D Student, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran <sup>2</sup> Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

#### \* a.fattah@basu.ac.ir

**Abstract:** In this study, the effect of coating time on the microstructure and corrosion behavior of AZ31 Mg alloy coated by plasma electrolytic oxidation (PEO) method has been investigated. For this purpose, phosphate-based electrolyte containing hydroxyapatite nanoparticles was used at different times of 5, 10 and 15 minutes. The surface properties and chemical composition of the coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) pattern. The corrosion properties of coatings in the simulated body fluid have been studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests. The results of this study showed that with increasing the coating time to 15 minutes, the size of the pores and the thickness of the coatings increased. The coating created in 10 minutes has the lowest percentage of porosity among the samples. The results also showed that the coating created in 10 minutes had the lowest corrosion current density (2.33 × 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>) among the samples.

**Keywords:** AZ31 Mg alloy, plasma electrolytic oxidation (PEO), corrosion behavior, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization.