

## تأثیر زمان پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده حاوی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیمی AZ31 در محلول شبیه‌ساز بدن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه چهارمحالی<sup>۱</sup>، آرش فتاح‌الحسینی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> 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

### چکیده:

در این پژوهش، تأثیر زمان انجام فرآیند پوشش‌دهی بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ31 پوشش داده شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور این بررسی، الکترولیت پایه فسفاتی حاوی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های سطح و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. خواص خوردگی پوشش‌ها در محیط شبیه‌ساز بدن توسط آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش زمان پوشش‌دهی تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخل‌ها و ضخامت پوشش‌ها افزایش یافت. پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کم‌ترین درصد تخلخل را در بین نمونه‌ها داراست. همچنین نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در ۱۰ دقیقه دارای کم‌ترین چگالی جریان خوردگی ( $10^{-8} \times 2/33$  آمپر بر سانتی‌متر مربع) در بین نمونه‌ها بود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۵ مهر ۱۴۰۰

صفحه ۱۸ تا صفحه ۲۹

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳-۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

آلیاژ منیزیمی AZ31B، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، رفتار خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.16.9

:DOR کد



## ۱- مقدمه

سرامیکی اکسیدی با ترکیبی پیچیده بر سطح فلز تشکیل می‌شود. مطالعات اخیر نشان داده است با استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش نسبتاً ضخیم و متراکم بر روی زیر لایه‌ی منیزیم تشکیل می‌شود و می‌تواند خواص خوردگی آن را شدیداً بهبود بخشد [۱۸-۲۲]. همچنین با توجه به ماهیت فرآیند تشکیل و رشد پوشش، در اثر وقوع تخلیه‌های الکتریکی، سطح پوشش پس از اتمام فرآیند دارای حفرات بسیاری می‌شود که افزایش حفرات و بزرگ‌تر شدن آن‌ها می‌تواند تأثیر نامناسبی بر کیفیت پوشش گذاشته و منجر به تضعیف خواص پوشش در تماس با محیط‌های خورنده شود. از این رو 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 پژوهش، به بررسی اثر زمان‌های مختلف پوشش‌دهی (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در پوشش‌هایی حاوی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت بر روی آلیاژ منیزیم پرداخته شده است که موجب تغییرات 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 ۲۰×۱۵ میلی‌متر استفاده شد. به منظور رفع آلودگی، سطح و لبه نمونه‌ها با

منیزیم و آلیاژهای آن از سبک‌ترین فلزات محسوب می‌شوند که نسبت استحکام به وزن بالای آن کاربرد آن‌ها را در صنایع حمل‌ونقل و هوافضا افزایش داده است. علاوه بر این، به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی خوب، زیست‌سازگاری و زیست‌تجزیه‌پذیری از آن‌ها به‌طور وسیعی در صنایع پزشکی استفاده می‌شود [۱-۵]. اما مشکل اصلی منیزیم و آلیاژهای آن، نرخ خوردگی بالا در بدن است که استفاده از آن‌ها را محدود می‌سازد لذا محافظت از آن‌ها 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 مختلفی جهت کنترل خوردگی این مواد استفاده شده است. این عملیات شامل پوشش‌های تبدیلی، آبکاری، آندایزینگ، رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار می‌باشند [۱۰-۱۲]. یکی از محبوب‌ترین روش‌های مورد استفاده برای عملیات سطحی منیزیم و آلیاژهای آن فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است. این فرآیند 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 محل‌های تخلیه الکتریکی، یونیزه شدن محلول به همراه ذوب زیرلایه را در پی دارد و در نهایت با انجام زنجیره‌ای از واکنش‌های الکتروشیمیایی و ترموشیمیایی در اتمسفر پلاسما، پوشش



پوشش و دارای پوشش در محلول شبیه‌ساز بدن<sup>۱</sup> 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/AgCl) به‌عنوان الکتروود مرجع و میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و نمونه‌های مورد آزمایش به‌عنوان الکتروود کاری مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌ها برای رسیدن به حالت پایدار تحت شرایط پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه در محلول خوردگی قرار داده شدند. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج  $\pm 10$  میلی‌ولت انجام شد. برای بررسی ریزساختار و ضخامت پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEI ESEM QUANTA200) استفاده شد. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها 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 پراش‌دهنده Philips PW1730 در زاویه 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 می‌کند که این زاویه در طول آنالیز ثابت خواهد ماند و تنها آشکارساز دستگاه عملیات اسکن را انجام می‌دهد. با توجه به زاویه کم برخورد اشعه به نمونه، عمق نفوذ اشعه در نمونه کم‌تر خواهد شد و اطلاعات مفیدی از لایه مورد نظر را در اختیار قرار خواهد داد. جهت تحلیل نتایج از نرم‌افزار Xpert HighScore استفاده شد.

<sup>۱</sup> Simulated body fluid (SBF)

سنباده‌هایی به ترتیب از شماره‌های ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ 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 الکتروولیت که از جنس فولاد زنگ‌نزن بود نقش کاتد را ایفا کردند. جهت انجام فرآیند پوشش‌دهی از منبع تغذیه مدل (IPS) PM 700/7 استفاده شد. الکتروولیت مورد استفاده در این فرآیند ترکیبی از ۵ گرم بر لیتر فسفات سدیم ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )، ۳ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید (KOH) و ۱۵ گرم بر لیتر نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت (HA) بود. نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت مورد استفاده در این پژوهش به روش رسوب شیمیایی تر انجام شده است. ذرات به‌طور عمده ساختار شبه‌کروی دارند و اندازه آن‌ها ۱۶۵ نانومتر محاسبه شده است. مراحل سنتز نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت و نتایج حاصل از آن در پژوهشی به‌طور کامل شرح داده شده است [۲۹]. شرایط انجام پوشش‌دهی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف در جدول ۱ مشخص شده است.

#### جدول ۱- شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها در فرآیند

##### اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی

نمونه	زمان (دقیقه)	فرکانس (هرتز)	چرخه کاری (درصد)	چگالی جریان (آمپر)
t 5	۵	۱۰۰۰	۵۰	۱
t 10	۱۰	۱۰۰۰	۵۰	۱
t 15	۱۵	۱۰۰۰	۵۰	۱

آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B بدون



### ۳- نتایج و بحث

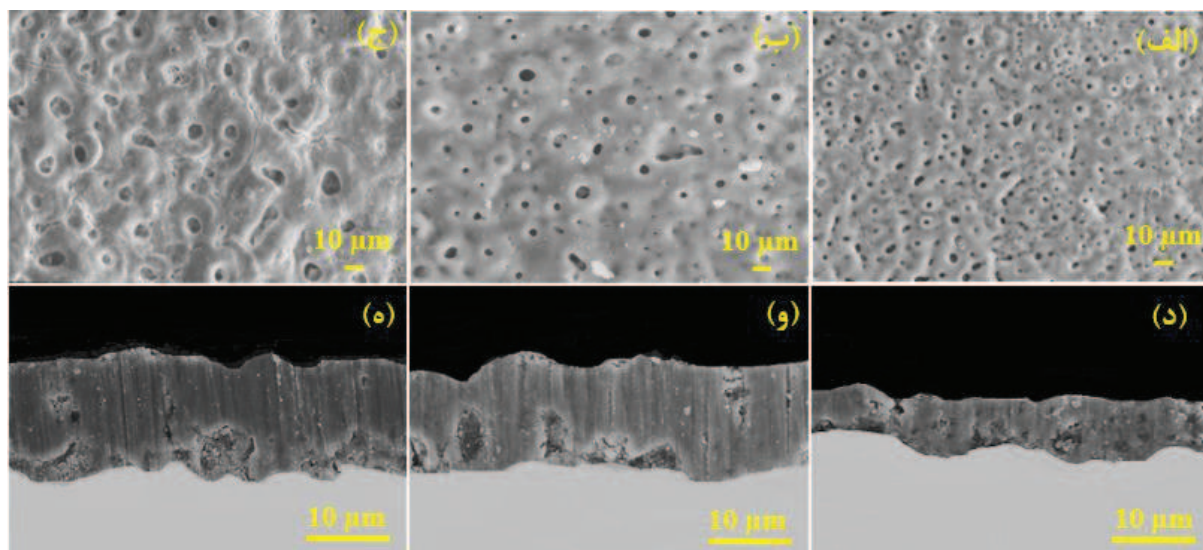
#### ۳-۱- ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش‌ها

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 حباب‌های پلازما از کانال‌های تخلیه و انفجار آن‌ها روی سطح پوشش به وجود می‌آیند. می‌توان فرآیند پوشش‌دهی به این روش را به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول کانال‌های تخلیه به دلیل شکست دی‌الکتریک تشکیل می‌شوند 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 اکسید شده به سطح پوشش رفته و توسط الکترولیت سرد می‌شوند. در واقع این کانال‌های تخلیه هستند که مسؤل

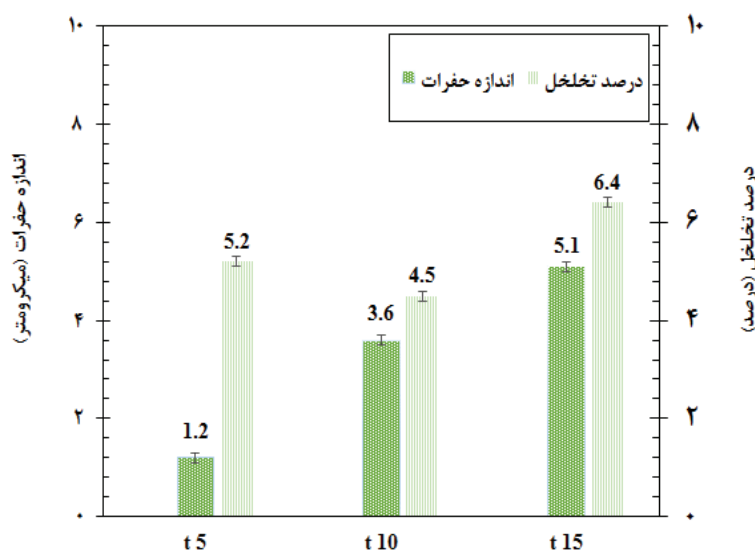
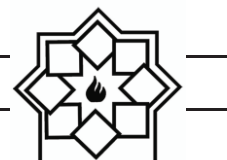
ساختار متخلخل هستند [۳۰-۳۲].

شکل ۲ نمودار ستونی مربوط به مقادیر درصد تخلخل و اندازه تخلخل‌ها در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند از ۵ تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد زیرا با افزایش زمان پوشش‌دهی و افزایش ضخامت پوشش محل‌های مناسب برای ایجاد زیر تخلیه کاهش می‌یابد. 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 ریزتخلیه‌ها کاهش اما میانگین اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد. نمونه پوشش داده شده در ۱۵ دقیقه به علت اندازه تخلخل‌های بزرگ‌تر، درصد تخلخل بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.



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



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

دمای بالا راحت‌تر می‌توانند از کانال‌های تخلیه خارج شوند و روی سطح رسوب کنند و تشکیل پوشش اکسیدی ضخیم تر دهند.

### ۳-۲- بررسی ترکیب فازی پوشش

الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing از پوشش ایجاد شده در زمان ۱۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing بعد از عملیات پوشش‌دهی نشان‌دهنده تشکیل فازهایی در پوشش است. وجود پیک‌های فاز MgO بیانگر ذوب شدن زیرلایه و اکسید شدن آن است. در ساختار بلورهای پوشش علاوه بر فاز بلورهای MgO مقداری فاز  $Mg_3(PO_4)_2$  نیز شناسایی گردید. وجود فاز  $Mg_3(PO_4)_2$  حاکی از واکنش بین آنیون‌های حاصل از نمک فسفاتی با کاتیون حاصل از انحلال زیرلایه است. در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد، آنیون‌های  $PO_4^{3-}$  موجود در الکترولیت به سمت آند حرکت کرده و از طریق کانال‌های تخلیه با کاتیون

نمونه پوشش داده در ۵ دقیقه اگرچه دارای اندازه تخلخل‌های کوچک‌تری نسبت به نمونه پوشش داده‌شده در ۱۰ دقیقه است اما تعداد تخلخل‌های آن بیش‌تر است لذا نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کم‌ترین درصد تخلخل را دارد.

شکل ۱-د- تصاویر سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. پیوستگی مناسبی بین همه پوشش‌ها و زیرلایه وجود دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پوشش‌دهی ضخامت پوشش‌های سرامیکی افزایش می‌یابد. در مدت زمان ۵ دقیقه پوششی با میانگین ضخامت ۱۰/۵ میکرومتر به دست آمد با افزایش زمان پوشش‌دهی میانگین ضخامت نهایی برای پوشش ایجاد شده در مدت زمان‌های ۱۰ و ۱۵ دقیقه به ترتیب برابر 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

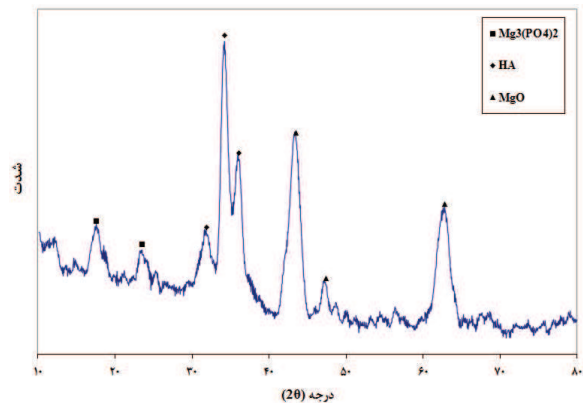


#### ۴- رفتار خوردگی نمونه‌ها

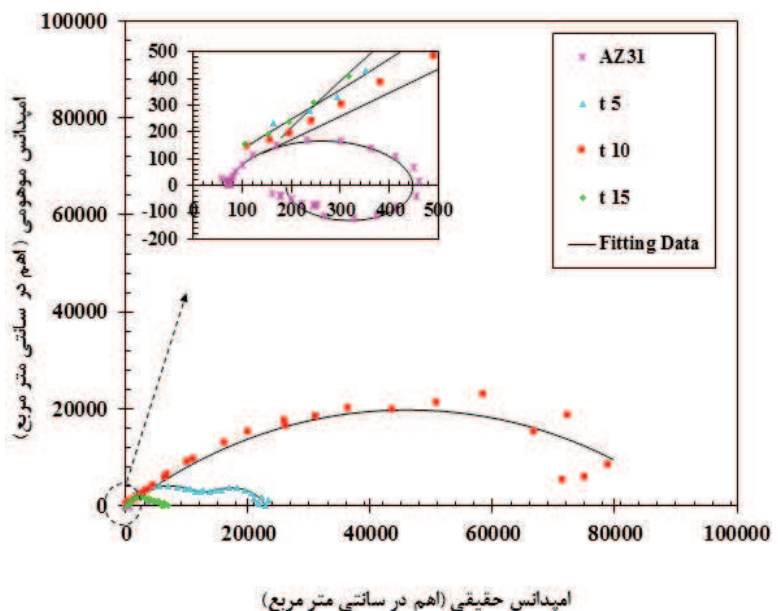
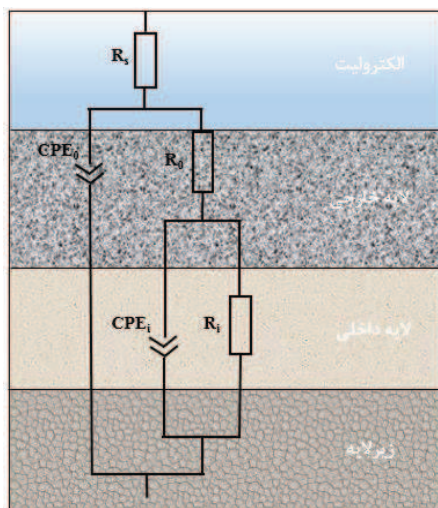
##### ۴-۱- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

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 غوطه‌وری 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 نیم‌حلقه خازنی هستند.

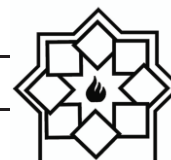
های  $Mg^{2+}$  وارد واکنش شده و از این طریق منجر به ایجاد فاز  $Mg_3(PO_4)_2$  در ساختار بلوره‌ای پوشش می‌شود. پیک هیدروکسی‌آپاتیت نشان‌دهنده ورود خنثی نانوذرات به داخل پوشش است این نانوذرات بدون تغییر در ترکیب شیمیایی به داخل پوشش راه یافتند.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing در مدت زمان ۱۰ دقیقه پوشش‌دهی.



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



در مقابل خوردگی ایفا کرد. نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای بیش‌ترین 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. کم‌ترین مقاومت لایه داخلی و خارجی نیز برای نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۵ دقیقه مشاهده شد.

#### ۴-۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های بدون پوشش و دارای پوشش در محلول شبیه‌ساز بدن در شکل ۵ نشان داده شده است. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافل به‌دست آمد که با استفاده از این روش می‌توان مقاومت پلاریزاسیون را دقیقاً اندازه‌گیری کرد. با اعمال پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژ AZ31B، 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 برای وقوع پدیده خوردگی افزایش یافت، درحالی که سینتیک خوردگی کاهش یافت.

اطلاعات الکتروشیمیایی استخراج‌شده از شکل ۵ نظیر پتانسیل خوردگی (E<sub>corr</sub>) و چگالی جریان خوردگی (i<sub>corr</sub>) در جدول ۳ ارائه شده‌اند. هر سه نمونه دارای پوشش، مقاومت به خوردگی بیش‌تری در مقایسه با نمونه بدون پوشش داشتند. این امر نشان می‌دهد که فرآیند پوشش‌دهی به‌طور 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

حلقه ایجاد شده در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی و در فرکانس‌های پایین مربوط به لایه محافظ داخلی است [۳۳-۳۶]. با مقایسه قطر حلقه‌ها در نمودارهای نایکویست ارائه شده می‌توان مشاهده کرد که نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیش‌ترین مقاومت لایه داخلی و خارجی را نسبت به دو نمونه دیگر دارد. برای پردازش داده‌های امپدانس از مدار الکتریکی معادل شکل ۴-ب استفاده شد. در این مدار معادل، R<sub>s</sub> مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکتروود مرجع، R<sub>inner</sub> و Q<sub>inner</sub> به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه فشرده داخلی و Router و Q<sub>outer</sub> به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه متخلخل خارجی بودند. مقادیر المان‌های به‌دست‌آمده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای امپدانس به‌دست‌آمده از مدار معادل

نمونه	$R_{inner}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{outer}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )
AZ31B	-	۰/۴۲
t 5	۲۰/۵	۱۵
t 10	۷۶	۶۷/۷
t 15	۶	۲

جدول ۲ نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های به‌دست‌آمده 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 (R<sub>inner</sub>) برای همه پوشش‌ها بسیار بزرگ‌تر از مقاومت لایه خارجی (Router) بود. این موضوع نشان داد که لایه متراکم داخلی نقش مهم‌تری در محافظت پوشش‌ها

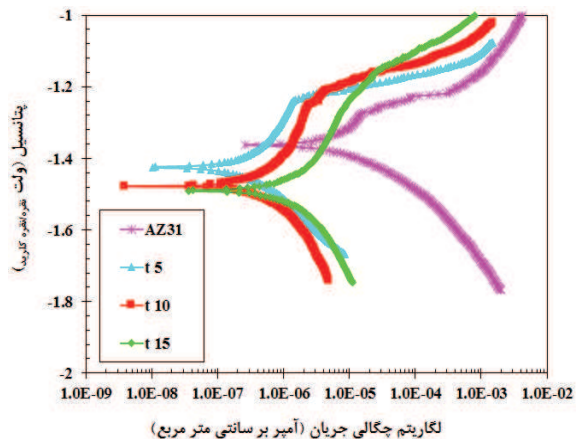


پلاسمایی به طور مؤثری رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31B را بهبود می‌بخشد. بنابراین پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای کم‌ترین چگالی جریان خوردگی ( $10^{-8}$ )  $\times$  ۲/۳۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع) بود. با در نظرگیری نتایج حاصل از همه‌ی آزمایش‌های صورت گرفته مشخص شد که ضخامت تأثیر زیادی در رفتار خوردگی پوشش‌ها ندارد و عامل تعیین‌کننده درصد تخلخل پوشش است.

### مراجع

- [1] 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

خوردگی ( $10^{-8}$ )  $\times$  ۲/۳۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع) و در نتیجه بیش‌ترین مقاومت به خوردگی بود.



شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری.

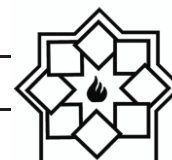
جدول ۳- پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از منحنی‌های

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $A\ cm^{-2}$ )	نمونه
-۱/۳۶	$۸/۲۳ \times 10^{-6}$	AZ31B
-۱/۴۱	$۴/۳۵ \times 10^{-8}$	t 5
-۱/۴۹	$۲/۳۳ \times 10^{-8}$	t 10
-۱/۵۰	$۹/۸۱ \times 10^{-8}$	t 15

### ۵- نتیجه‌گیری

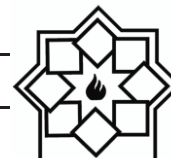
در این پژوهش اثر زمان پوشش‌دهی بر خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی آلیاژ منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای متراکم‌ترین ساختار با کم‌ترین درصد تخلخل (۴/۵ درصد) بود. همچنین اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک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



- 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–lithium 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,



- 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 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-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and 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.
- [24] Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. F. Chen, Y. Guo, and C. Ning, "Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 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.
- [33] G. Rapheal, S. Kumar, N. Scharnagl, and 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 ( $2.33 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>) among the samples.

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