

# پوشش‌های تبدیلی زیست‌سازگار توسعه‌یافته برای بهبود مقاومت به خوردگی ایمپلنت‌های منیزیمی زیست‌تخریب‌پذیر در مهندسی بافت

محمدرضا تجری<sup>۱</sup>، امیرحسین نوربخش نژاد<sup>۲</sup>، احسان محمدی زهرانی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد، <sup>۲</sup> دستیار پژوهشی - کارشناس ارشد، <sup>۳</sup> استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، خراسان رضوی، ایران  
\* نویسنده مسئول: ehsanmohamadi@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

## چکیده

در این مقاله مروری بر انواع پوشش‌های تبدیلی و روش‌های مؤثر برای افزایش کیفیت این پوشش‌ها و عوامل مؤثر بر عملکرد پوشش‌های تبدیلی در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم پرداخته شده است. منیزیم و آلیاژهای آن از نقطه نظر زیست‌تخریب‌پذیر بودن برای ساخت ایمپلنت‌ها در محیط‌های فیزیولوژیکی مثل بدن انسان بسیار مناسب هستند و همچنین سختی نزدیک استخوان دارند. علاوه بر این، از ویژگی‌های منیزیم می‌توان به وزن کم، استحکام بالا و سازگاری زیستی خوب اشاره کرد که تحولی شگرف در زمینه پزشکی برای نسل جدید مواد زیستی ایجاد کرده است. با این حال کاربرد آلیاژهای منیزیم با تخریب زیاد به دلیل آزاد شدن گاز هیدروژن در اثر بهبود بافت‌های احاطه شده همراه است. در طول دوره بهبودی، ایمپلنت‌های منیزیمی قبل از بهبود استخوان به دلیل روند تخریب زیاد، یکپارچگی مکانیکی خود را از دست می‌دهند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی برای کنترل میزان تخریب منیزیم تا سطوح قابل قبول ارائه شده است. در بین روش‌های مختلف، پوشش‌های تبدیلی شیمیایی، ساده و مقرون به صرفه‌ترین روش هستند که حتی توانایی برطرف کردن نقطه ضعف اجزای دارای طرح‌های پیچیده مانند ایمپلنت و استنت‌ها را دارند. پوشش‌های تبدیلی یکنواخت و بسیار چسبنده بوده و به راحتی با تغییر دما، pH حمام و سایر ویژگی‌های مؤثر می‌توان خصوصیات مورد انتظار از پوشش را به دست آورد. با توجه به مطالعات گسترده صورت گرفته طی سال‌های اخیر در این زمینه، در این پژوهش انواع پوشش‌های تبدیلی و نقاط قوت و ضعف هر یک از این پوشش‌ها در بهبود رفتار خوردگی منیزیم مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

**کلیدواژه:** آلیاژهای منیزیم، مقاومت به خوردگی، پوشش تبدیلی، زیست‌سازگاری

# Biocompatible Conversion Coatings Developed to Improve the Corrosion Resistance of Biodegradable Magnesium Implants in Tissue Engineering

M. Tajari<sup>1</sup>, A. Noorbakhsh Nezhad<sup>2</sup>, E. Mohammadi Zahrani<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Ms.c.,<sup>2</sup> research assistant - master's expert, <sup>3</sup> assistant professor of the Department of Materials Engineering and Metallurgy, Department of Materials and Metallurgy Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Khorasan Razavi, Iran

\* **Corresponding Author:** ehsanmohamadi@um.ac.ir

**Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22**

## Abstract

Magnesium and its alloys are very suitable for making implants in physiological environments such as the human body from the point of view of being biodegradable, and they also have a hardness close to the bone. In addition, the characteristics of magnesium include lightweight, high strength, and good biocompatibility, which has created a tremendous change in the field of medicine for the new generation of biomaterials. However, magnesium alloys are associated with high degradation due to the release of hydrogen gas and the improvement of the surrounding tissues. Magnesium implants lose their mechanical integrity during the healing period before the bone heals due to the high degradation process. Various methods and techniques have been proposed to control the amount of magnesium degradation to acceptable levels. This article discusses an overview of the types of conversion coatings, effective methods to increase the quality of these coatings, and the factors affecting the performance of conversion coatings in improving the corrosion resistance of magnesium alloys. Among the different approaches, chemical conversion coatings are the most simple and cost-effective method, which even can remove the weak points of components with complex designs such as implants and stents. The conversion coatings are uniform and very sticky, and the expected characteristics of the coating can be obtained easily by changing the temperature, pH of the bath, and other compelling features. In this research, the types of conversion coatings and the strengths and weaknesses of each of these coatings have been investigated.

**Keywords:** Magnesium Alloys, Corrosion Resistance, Coating, Biocompatibility

## ۱- مقدمه

مواد کاشتنی فلزی قابل تجزیه پزشکی از جمله در ساخت رگ‌های خونی یا کاربردهای ارتوپدی به‌عنوان ایمپلنت مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. مزایای مختلف منیزیم و آلیاژهای آن از جمله خواص مکانیکی مطلوب، نسبت استحکام به وزن بالا، قابلیت ریخته‌گری خوب، زیست‌تخریب‌پذیر و تجزیه بیولوژیکی مناسب این فلز را به یک ایمپلنت مناسب به‌ویژه در کاشت استخوان و استنت‌های قلبی و عروقی تبدیل کرده است. تجزیه بیولوژیکی منیزیم، این امکان را فراهم می‌کند تا از جراحی ثانویه برای برداشتن ایمپلنت پس از روند بهبودی جلوگیری کنند و همچنین عفونت اکتسابی در بیمارستان‌ها که عمدتاً بیماران دچار نقص ایمنی تحت تأثیر قرار می‌گیرند را کاهش دهد. با این حال، واکنش‌پذیری شیمیایی بالا و تخریب زیاد، باعث ضعیف‌بودن مقاومت به خوردگی منیزیم می‌شود. میزان تخریب زیاد ممکن است در نهایت مانع از تشکیل استخوان شود و موفقیت طولانی‌مدت ایمپلنت‌ها را با مشکل روبرو سازد و فعالیت زیستی آن را کاهش داده و همچنین خواص مکانیکی آن از دست برود. منیزیم طی واکنش‌های ذیل تخریب می‌شود [۱]. اصلاح سطح یکی از مفیدترین و مؤثرترین روش‌ها برای کنترل تخریب منیزیم و آلیاژهای آن است که می‌تواند بدون تغییر ویژگی‌های ریزساختار، سرعت خوردگی را کنترل کند. در میان روش‌های متعدد اصلاح سطح، پوشش‌های تبدیلی که از طریق انحلال و یا با رسوب شیمیایی تشکیل می‌شوند، مهارکننده خوردگی بسیار خوبی هستند که می‌توانند به راحتی مورد استفاده قرار گیرند [۱]. پوشش‌های تبدیلی از طریق واکنش لایه‌های اتمی سطح فلزات با آنیون‌هایی که از واسطه مناسبی انتخاب شده‌اند، روی سطح فلزات ایجاد می‌شود؛ بنابراین، فرایند تشکیل پوشش تبدیلی یک فرایند خوردگی کنترل شده می‌باشد، که به طریق مصنوعی ایجاد شده است، و نهایتاً بر روی سطح فلز، لایه‌ای محافظ را ایجاد می‌کند. این لایه اتصال محکمی با فلز پایه دارد و عملاً در آب و محیط واسطه نامحلول و عایق الکتریکی خوبی است. مورفولوژی و خواص پوشش تبدیلی به آلیاژ بستر مربوط می‌شود که نیازمند فعال‌سازی

سطحی، پیش از فرایند پوشش‌دهی است [۱]. مهم‌ترین روش‌های پوشش‌دهی تبدیلی صنعتی عبارت‌اند از: کرومات‌دهی کردن، فسفات‌دهی کردن، و آندایزینگ. حمام پوشش‌دهی معمولاً شامل یون‌های فلوراید، فسفات، کربنات و کرومات است. از مزیت‌های این پوشش‌ها می‌توان به سادگی و هزینه کم اشاره کرد که به طور گسترده در زمینه‌های مختلف صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگرچه پوشش‌های مبتنی بر کرومات محافظت در برابر خوردگی قابل توجهی برای آلیاژهای منیزیم ایجاد می‌کنند، اما به دلیل نگرانی در مورد محیط‌زیست و سمی‌بودن در بدن انسان استفاده از آن‌ها ممنوع است؛ بنابراین، تمرکز عمدتاً از پوشش‌های تبدیل فلوراید، فسفات و غیره برای کاربردهای زیست‌پزشکی است که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفتند [۱].

## ۲- پوشش‌های تبدیلی فسفاتی

طی سال‌های اخیر، پوشش‌های تبدیلی فسفات مانند روی فسفات و کلسیم فسفات به‌عنوان یک جایگزین عملی برای پوشش کرومات در کاربرد زیست‌پزشکی قرار گرفته‌اند؛ زیرا در آب نامحلول هستند و مقاومت بالایی در برابر دما داشته و نیز پایداری شیمیایی و سازگاری زیستی عالی دارند، اما مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی بدون کرومات هنوز به طور قابل توجهی پایین‌تر از پوشش‌های تبدیلی کرومات است [۲-۱]. در ادامه انواع پوشش‌های تبدیلی فسفات بررسی شده‌اند.

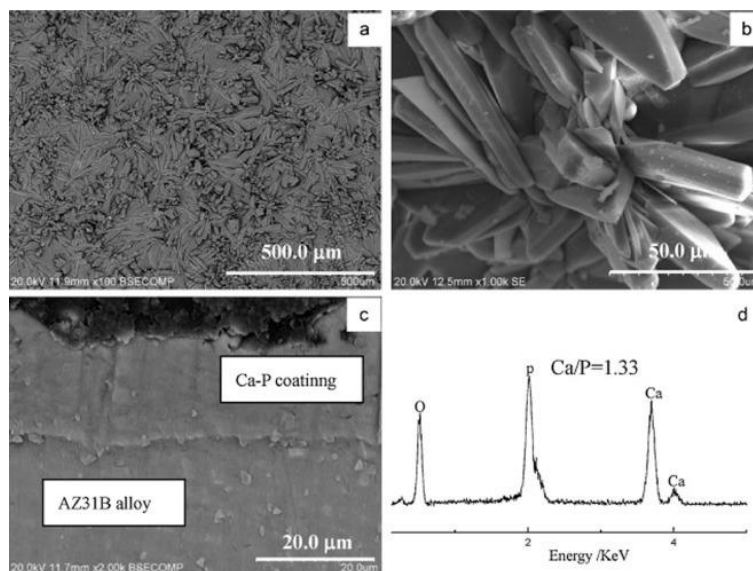
## ۲-۱- پوشش‌های کلسیم - فسفر

این پوشش‌ها دارای سازگاری زیستی عالی، چسبندگی استخوانی، و عدم سمیت هستند. از این رو، بسیاری از مطالعات روی پوشش‌های کلسیم-فسفر برای کاربردهای پزشکی در جایگزینی استخوان و ارتوپدی متمرکز شده‌اند. عناصر کلسیم و فسفر می‌توانند یک لایه هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل دهند که ترکیب اصلی استخوان طبیعی است. اما سخت‌ترین قسمت آن تنظیم ترکیب فازی و افزایش میزان تبلور آپاتیت تشکیل شده است؛ زیرا پوشش‌های کلسیم-فسفر اغلب به صورت آمورف هستند و هیدروکسی‌آپاتیت کمی دارند.

۱۲۰ روز غوطه‌وری در محیط شبیه‌سازی شده بدن به ۸۵ درصد کاهش یافت. با این وجود، تشخیص اینکه کدام جزء پوشش نقش اصلی را در پیشرفت مقاومت در برابر خوردگی ایفا می‌کند، دشوار است [۱].

لیو و همکاران یک پوشش کلسیم-فسفر روی اکسید منیزیم میکروکوس شده<sup>۲</sup> تولید کردند تا ساختار متخلخل اکسید منیزیم را با غوطه‌ور شدن در محلول کلسیم-فسفر آب‌بندی کنند. نتایج نشان داد که پوشش فوق شامل هیدروکسی‌آپاتیت و دی‌کلسیم فسفات دی‌هیدرات<sup>۳</sup> است [۱]. مورفولوژی‌های پوسته‌مانند و کروی شکل روی سطوح بستر در دماهای مختلف ثابت کرد که دما تأثیر زیادی بر روی ساختار پوشش‌ها دارد. میزان تولید هیدروژن روی میکروکوس اکسید منیزیم و میکروکوس اکسید منیزیم ترشده در حدود ۱۷/۷۵ و ۱/۱۱ میلی‌لیتر در سانتی‌متر مربع در ۳۰۰ ساعت غوطه‌وری در محیط شبیه‌سازی شده بدن انسان بود. پس از غوطه‌ور شدن، آپاتیت استخوان‌مانند بر روی نمونه پوشش داده شده تشکیل شد و پس از ۴ هفته ضخامت به حدود ۴۲ میکرومتر رسید [۱].

طبق محاسبات ترمودینامیکی برای واکنش‌های شیمیایی، هیدروکسی‌آپاتیت تنها در محدوده خاصی از نسبت کلسیم به فسفر در شرایط خنثی و اسیدی تشکیل می‌شود. در صورتی که غلظت  $Ca^{2+}$  زیاد باشد، تشکیل یک پوشش کلسیم-فسفر به صورت  $Ca_3(PO_4)_2$  خواهد بود [۱]. وانگ و همکاران یک پوشش کلسیم-فسفر، حاوی  $Ca(H_2PO_4)_2$ ،  $Mg(H_2PO_4)_2$ ،  $Ca_3(PO_4)_2$  و  $Mg_3(PO_4)_2$  را جهت کاهش سرعت تخریب بالای آلیاژ AZ31B در محلول شبیه‌سازی شده بدن<sup>۱</sup> رسوب دادند. مورفولوژی سطح، آنالیز عنصری، و سطح مقطع پوشش در شکل ۱ نشان داده شده است. کریستال‌های معمولی شبیه گلبزرگ متشکل از ساختار بلوکی روی سطح با ضخامت تقریباً ۲۰ میکرومتر تشکیل شده‌اند. چگالی جریان خوردگی پوشش مذکور دوبرابر در مقایسه با بستر بدون پوشش کاهش یافته است میزان رهاش یونی آلیاژ AZ31B با پوشش و بدون پوشش در مراحل اولیه غوطه‌وری افزایش یافته و با زمان غوطه‌وری در محیط شبیه‌سازی شده بدن به سطح قابل قبول پایین تری کاهش می‌یابد. کاهش اندکی در ظرفیت بار AZ31B با پوشش کلسیم-فسفر در هنگام غوطه‌وری رخ داد و ظرفیت بار پس از

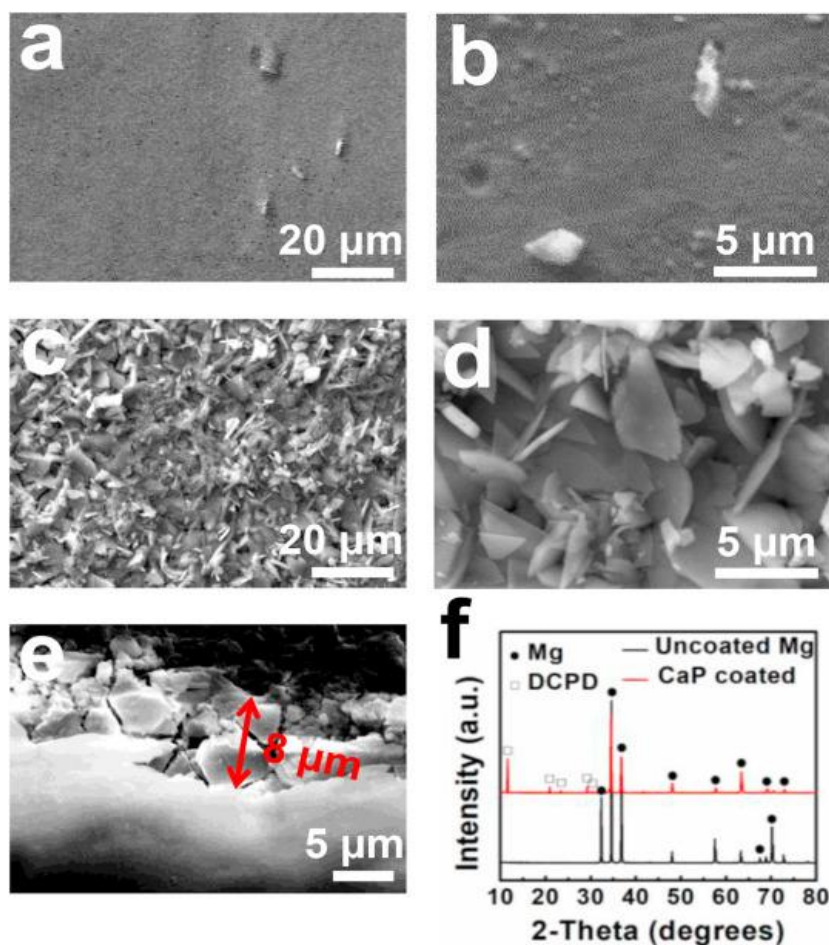


شکل ۱ - مورفولوژی سطح و مقطع نمونه آلیاژ AZ31B با پوشش Ca-P: (a) سطح (b) بزرگ‌نمایی بالا، (c) مقطع، (d) آنالیز EDS روی سطح [۱]

<sup>1</sup> Simulated Body Fluid

<sup>2</sup> Magnesium Micro Arc Oxide

<sup>3</sup> Dicalcium Phosphate Dihydrate (DCPD)



شکل ۲ - (b-a) سطح صیقلی آلیاژ منیزیم، (d-c) مورفولوژی پوشش سطح کلسیم فسفر، (e) مورفولوژی پوشش در سطح مقطع عرضی، (f) طیف پراش پرتو ایکس [۳]

میدان مغناطیسی می‌تواند تولید حباب‌های کوچک گاز هیدروژن را ترویج کرده و دفع این حباب‌ها را از سطح در طی فرایند ایجاد پوشش تبدیلی فسفات تسریع کند [۱]. در نتیجه، کاتیون‌های  $Mg^{2+}$  بدون توجه به ریزساختار آلیاژ، نسبتاً یکنواخت پراکنده می‌شوند. هنگامی که میدان مغناطیسی عمود بر زیرلایه اعمال می‌شود، می‌توان یک پوشش یکنواخت و صاف تبدیل فسفات را با فروردن در حمام پوشش‌دهی آماده کرد. شایان ذکر است که سازگاری زیستی پوشش‌های  $Mn-P$ ،  $Ce-P$  و  $Zn-Ca-Ce-P$  هنوز اثبات نشده است؛ اما با این حال پوشش‌های  $Sr-P$ ،  $Ca-P$  و  $Zn-Ca-P$  دارای زیست سازگاری عالی هستند [۱]. مورفولوژی سطح و طیف پراش پرتو ایکس آلیاژ منیزیم

زنک و همکاران یک پوشش فسفات روی بر روی آلیاژ AZ31 اصلاح شده با کلسیم، طراحی کردند که مورفولوژی گل مانند را نشان داد. مورفولوژی پوشش به ریزساختار شامل اندازه دانه و فازهای ثانویه و ترکیب شیمیایی زیرلایه مربوط می‌شود. ریزساختار ناهمگن با ذرات  $AlMn$  با فاز ثانویه نسبتاً بزرگ ممکن است باعث ایجاد حفره‌های خوردگی عمیق شود که به خوردگی میکرو گالوانیکی بین ذرات  $AlMn$  و زمینه  $\alpha-Mg$  اطراف آن نسبت داده شد. بدین ترتیب، اندازه و شکل و جهت ذرات  $AlMn$  ممکن است تأثیر مهمی بر کیفیت پوشش داشته باشد [۱]. ژائو و همکاران یک پوشش تبدیل منگنز-فسفر را بر روی آلیاژ AZ91D تحت اعمال میدان مغناطیسی ایجاد کردند. نتایج نشان داد که برهمکنش

آزمایشگاهی و تست در داخل بدن پیشنهاد می‌کند [۳].  
آزمایش‌های داخل بدن همچنین نشان داد که پوشش‌های تبدیلی اشاره شده، تشکیل استخوان جدید در اطراف ایمپلنت را بدون ایجاد عوارض جانبی قابل توجهی سبب می‌شوند. تست‌های زیست‌سازگاری شرایط آزمایشگاهی و داخل بدن همبستگی مطلوبی را نشان دادند [۳].

## ۲-۲ - پوشش فسفات لانتانیم

فسفات‌های لانتانیم به دلیل داشتن پایداری حرارتی خوب در دماهای بالا شناخته شده، و برای ساخت بوت‌های سرامیکی برای ریخته‌گری و به‌عنوان پوشش‌های حرارتی عایق استفاده می‌شوند. این پوشش می‌تواند خاصیت آب‌گریزی به سطح اضافه کند، از این‌رو باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود [۷]. برای اعمال پوشش فسفات لانتانیم روی بستر منیزیم استفاده از پوشش‌دهی دو مرحله‌ای پیشنهاد شده است [۷]. ابتدا پوشش فسفات منیزیم بر روی بستر منیزیم اعمال شده و سپس پوشش فسفات منیزیم به لانتانیم فسفات تبدیل می‌شود. نتایج نشان داد که آب به‌عنوان یک حلال باعث تشکیل  $La(OH)_3$  به جای  $LaPO_4$  می‌شود [۷]. نمایش شماتیک از تشکیل پوشش در هر مرحله در شکل ۳ نشان داده شده است. علی‌رغم عیوبی که در هنگام پوشش‌دهی ایجاد می‌شود،  $LaP1$  به دلیل اثر بازدارندگی  $La(OH)_3$ ، محافظت در برابر خوردگی خوبی را نسبت به سطح بدون پوشش نشان داد. با این حال،  $LaP1$  شامل  $LaPO_4$  و  $La(OH)_3$  بود. برای درک نقش  $LaPO_4$  بر رفتار خوردگی  $LaP1$ ، یک پوشش تبدیلی  $La(OH)_3$  بر روی آلیاژ AZ31 تولید شد و رفتار خوردگی آن با  $LaP1$  مقایسه شد. پوشش LH با غوطه‌ور کردن بستر فلزی در حمام نترات لانتانیم که در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه نگه داشته شد، به دست آمد. میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در شکل ۴ شبیه به لایه پایینی مشاهده شده در نمونه‌های  $LaP1$  به نظر می‌رسد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده LH مقدار شدت

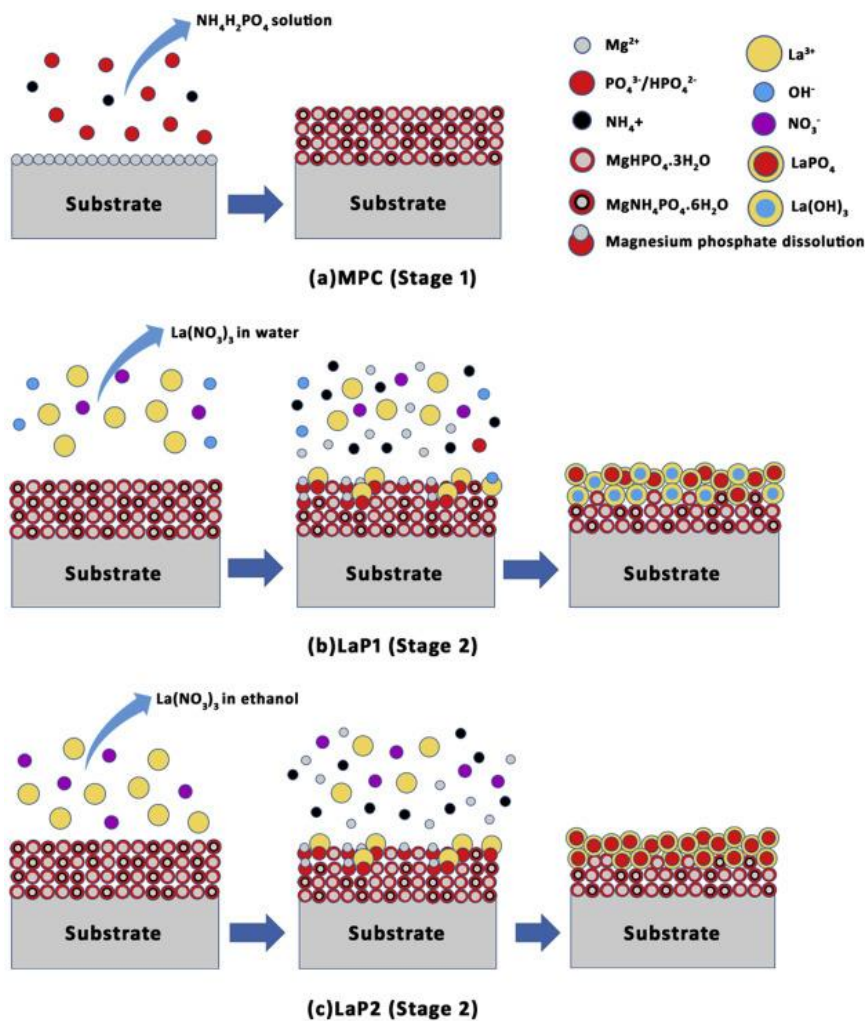
بدون پوشش و پوشش‌دهی شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پوشش یکنواخت عمدتاً از تکه‌های کوچک برگ‌شکل با ساختار متخلخل تشکیل شده است (شکل ۲ قسمت c-d). ضخامت پوشش در حدود ۸ میکرومتر است (شکل ۲e). اگرچه برخی ترک‌ها در سطح مقطع پوشش ظاهر می‌شوند، اما هیچ شکافی بین پوشش و بستر منیزیم وجود ندارد که نشان‌دهنده چسبندگی خوب پوشش است. طیف پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که فاز اصلی پوشش، دی‌کلسیم فسفات دی‌هیدرات است (شکل ۲f) [۳]. در این مطالعه، رفتارهای زیست‌سازگاری و تخریب در شرایط آزمایشگاهی<sup>۱</sup> و در داخل بدن<sup>۲</sup> پوشش کلسیم فسفر مورد بررسی قرار گرفت. ایمپلنت‌های پوشش داده شده با کلسیم-فسفر به میزان قابل توجهی کاهش سرعت خوردگی داشتند، حدوداً  $0.03 \pm 0.22$  میلی‌متر در سال، که با نرخ تخریب ایمپلنت‌ها با روند ترمیم استخوان مطابقت دارد [۳]. عملکردهای بیولوژیکی در شرایط آزمایشگاهی و داخل بدن سازگار بودند، اما ایمپلنت‌های پوشش داده شده با کلسیم-فسفر دارای نرخ تجزیه زیستی کاملاً متفاوتی در داخل بدن نسبت به آزمایش‌های الکتروشیمیایی و غوطه‌وری در شرایط آزمایشگاهی بودند. انتظار می‌رود هنگام مطالعه مواد زیستی از جمله فلزات زیست‌تخریب‌پذیر، تفاوتی بین رفتارهای آزمایشگاهی و داخل بدن وجود داشته باشد که ناشی از متفاوت بودن شرایط آزمایشگاهی با شرایط فیزیولوژیکی محیط بدن انسان است [۳]. مطالعات اندکی وجود دارد که دیدگاه‌هایی در مورد همبستگی بین نرخ‌های تخریب در شرایط آزمایشگاهی و داخل بدن برای منیزیم و آلیاژهای آن ارائه کرده باشند [۴-۶]. آزمایش الکتروشیمیایی در شرایط آزمایشگاهی می‌تواند به‌عنوان یک روش غربالگری سریع و قابل‌اعتماد برای تجزیه زیستی ایمپلنت‌های منیزیم پوشش داده شده عمل کند. تست‌های غوطه‌وری نرخ تجزیه زیستی سریع‌تری را نسبت به نتایج داخل بدن نشان داد که یک فاکتور همبستگی ۲ تا ۴ بین تست غوطه‌وری شرایط

<sup>1</sup> In vitro

<sup>2</sup> In vivo

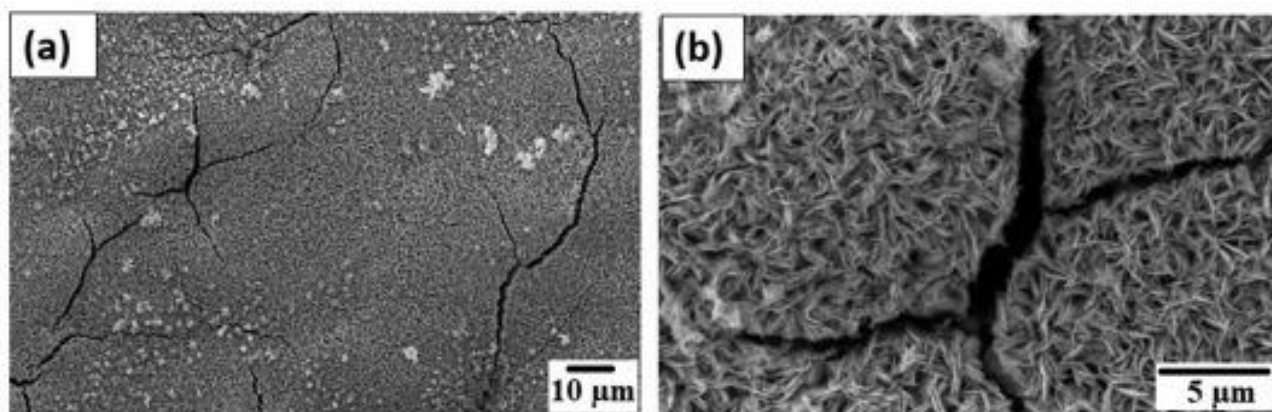
(۰/۲۷۸ میلی‌متر در سال) نشان داد؛ بنابراین عملکرد خوردگی بهتر LaP1 نسبت به LH به دلیل وجود  $\text{LaPO}_4$  در LaP1 بود. بالاترین عملکرد خوردگی به دست آمده با LaP2 که از  $\text{LaPO}_4$  بیشتری تشکیل شده بود، اثربخشی  $\text{LaPO}_4$  را برای محافظت از سطح منیزیم تأیید کرد.

جریان خوردگی<sup>۱</sup> ۲۶/۹ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان داد که بالاتر از مقدار شدت جریان خوردگی به دست آمده برای LaP1 (۱۵/۸ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) است [۷]. به طور مشابه، آزمون غوطه‌وری نرخ خوردگی بالاتر (۰/۵۰۳ میلی‌متر در سال) را برای نمونه LH در مقایسه با LaP1



شکل ۳ - نمایش شماتیک تشکیل پوشش فسفات لانتانیم: (a) MPC (مرحله ۱)، (b) LaP1 (مرحله ۲)، (c) LaP2 (مرحله ۲) [۷]

<sup>۱</sup> Corrosion Current Intensity ( $I_{corr}$ )



شکل ۴ - میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی در دو بزرگ‌نمایی مختلف به‌دست آمده برای LH [۷]

است. با توجه به نتیجه آزمایش سلولی، در مقایسه پوشش‌های نوع Zn-P، Mg-P با بستر آلیاژ منیزیم بدون پوشش، پوشش‌های نوع Ca-P زیست‌سازگاری بهتری دارند [۵]. Zn-Mg-P عملکرد ضدخوردگی مطلوبی دارد؛ زیرا پایدارترین ساختار آن به طور مؤثری از انتشار خوردگی شیاری جلوگیری می‌کند [۵].

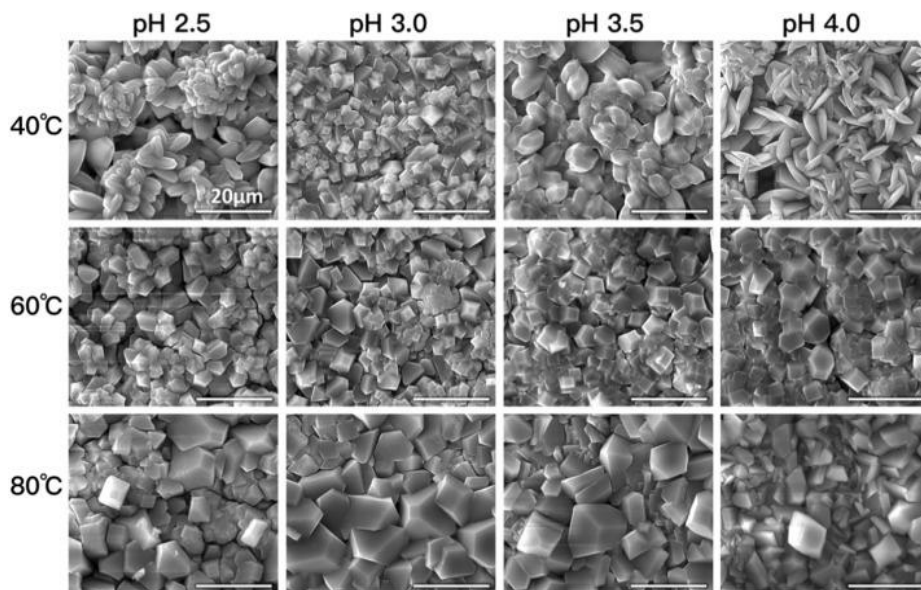
#### ۲ - ۴ - تأثیر مقدار pH و دمای آماده‌سازی بر تشکیل پوشش‌های تبدیلی فسفات منیزیم روی آلیاژ AZ31

پوشش‌های تبدیلی فسفات منیزیم (Mg-P) روی آلیاژ منیزیم AZ31 برای بهبود مقاومت به خوردگی آن تهیه و اثر pH (۲/۵، ۳، ۳/۵ و ۴) و دمای آماده‌سازی (۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد) بر تشکیل پوشش‌های تبدیلی در این مطالعه بررسی شد [۸]. مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که دما و مقدار pH محلول، به طور قابل توجهی بر ویژگی‌های مورفولوژیکی پوشش‌های تبدیلی تأثیر می‌گذارد. در دمای آماده‌سازی ثابت ۴۰ درجه در شکل ۵، پوشش تبدیلی شامل کریستال‌های ستونی متراکم گل مانند برای محلول  $pH = 2.5$ ، کریستال‌های ریز هم محور برای محلول  $pH = 3$ ، بلورهای صفحه‌ای ضخیم متراکم برای  $pH = 3.5$  و کریستال‌های صفحه‌ای نازک برای  $pH = 4$  قابل مشاهده است.

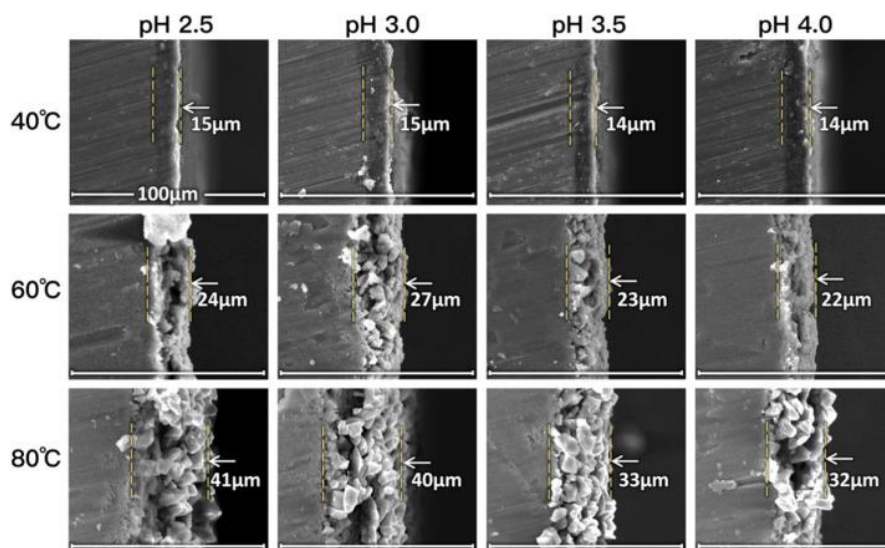
#### ۲ - ۳ - پوشش‌های فسفات منیزیم و فسفات روی

هفت نوع پوشش تبدیلی شامل Zn-P، Mg-P، Zn-Ca-P، Zn-Ca-Mg-P، Ca-Mg-P، Zn-Ca-P و Zn-Ca-Mg-P با استفاده از محلول‌های مختلف تهیه شدند [۵]. پوشش‌های Mg-P و Ca-P نسبتاً نازک و در حدود ۱۷ و ۱۵ میکرومتر و قدرت چسبندگی حدوداً ۸ مگاپاسکال بوده، و پوشش Zn-Ca-P حداکثر ضخامت تا ۱۲۵ میکرومتر را دارد. مقادیر ضخامت پوشش Zn-P، Zn-Mg-P، Zn-Ca-Mg-P و Ca-Mg-P به ترتیب حدود ۵۵، ۵۵، ۴۰ و ۷۳ میکرومتر است. پوشش‌های Zn-Mg-P، Zn-Ca-Mg-P و Zn-Ca-Mg-P دارای قدرت چسبندگی نسبتاً کمی هستند که احتمالاً ناشی از ساختارهای سست آنهاست [۵]. رسوب پوشش نوع Zn-P روی بستر آلیاژ منیزیم از تولید پوشش‌های تبدیلی نوع Mg-P و نوع Ca-P جلوگیری می‌کند و رسوب پوشش نوع Ca-P از تولید پوشش‌های نوع Mg-P جلوگیری می‌کند [۵]. آلیاژ منیزیم که با پوشش‌های تبدیلی Mg-P و Ca-P پوشش داده شده‌اند از خوردگی شیاری و حفره‌ای در طول غوطه‌وری طولانی مدت در محلول‌های رنج می‌برند، در حالی که شکل خوردگی اصلی پوشش‌های نوع فسفات روی (Zn-P، Zn-Ca-P، Mg-P، Zn-Ca-Mg-P و Zn-Ca-P) خوردگی حفره‌ای





شکل ۵ - مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد با مقادیر مختلف pH [۸]



شکل ۶ - مورفولوژی سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد با مقادیر مختلف pH [۸]

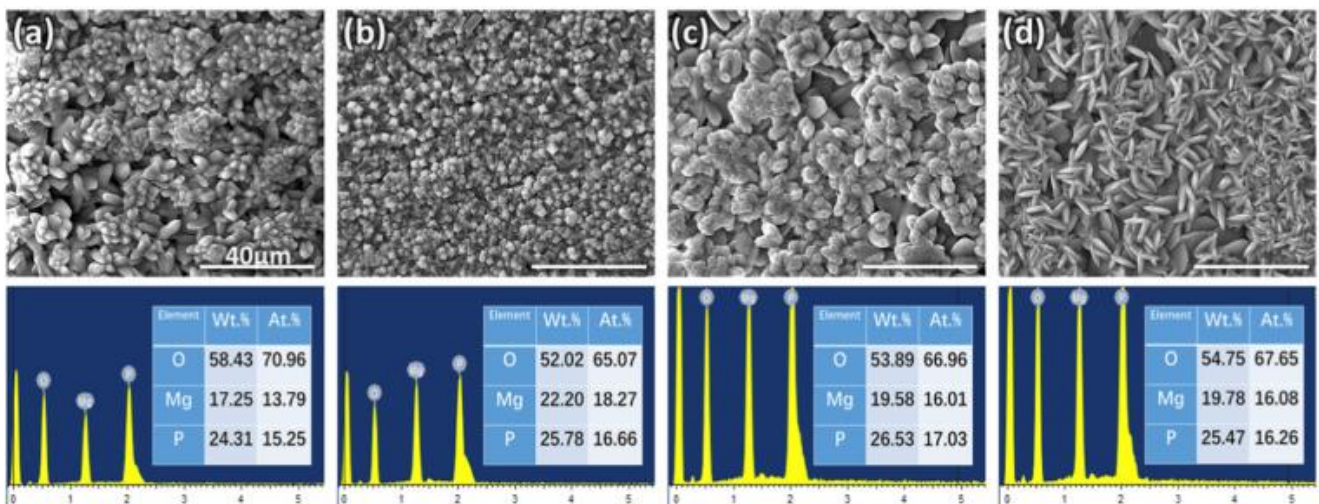
است. هنگامی که دمای آماده‌سازی به ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، ضخامت پوشش‌های تبدیلی به حدود ۲۲-۲۷ میکرومتر افزایش یافت [۸]. پوشش‌های تهیه شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ضخیم‌تر بودند و ضخامت آن‌ها از ۳۲ میکرومتر تا ۴۱ میکرومتر بود. با مقایسه مورفولوژی سطح (شکل ۵) و سطح مقطع (شکل ۶)، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار pH و دما به طور مستقیم بر مورفولوژی پوشش‌های تبدیلی تأثیر می‌گذارند. نتایج آنالیز عنصری برای ترکیب‌های سطحی پوشش‌های تبدیلی تهیه شده در دمای ۴۰

در دمای آماده‌سازی به ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، در pH = ۲/۵ پوشش تبدیلی از کریستال‌های ستونی کوتاه تشکیل شده بود درحالی‌که پوشش‌های تهیه شده در pH های ۳ و ۳/۵ و ۴ مشابه هم بودند و از کریستال‌های هم محوری فشرده تشکیل شدند. تمام پوشش‌های که در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده‌اند، شامل کریستال‌های هم محوری فشرده بوده و دارای بلورهای بزرگ‌تری بودند [۸]. مورفولوژی‌های مقطع و ضخامت پوشش‌های تهیه شده در ترکیبات مختلف دما و مقادیر pH در شکل ۶ نشان داده شده

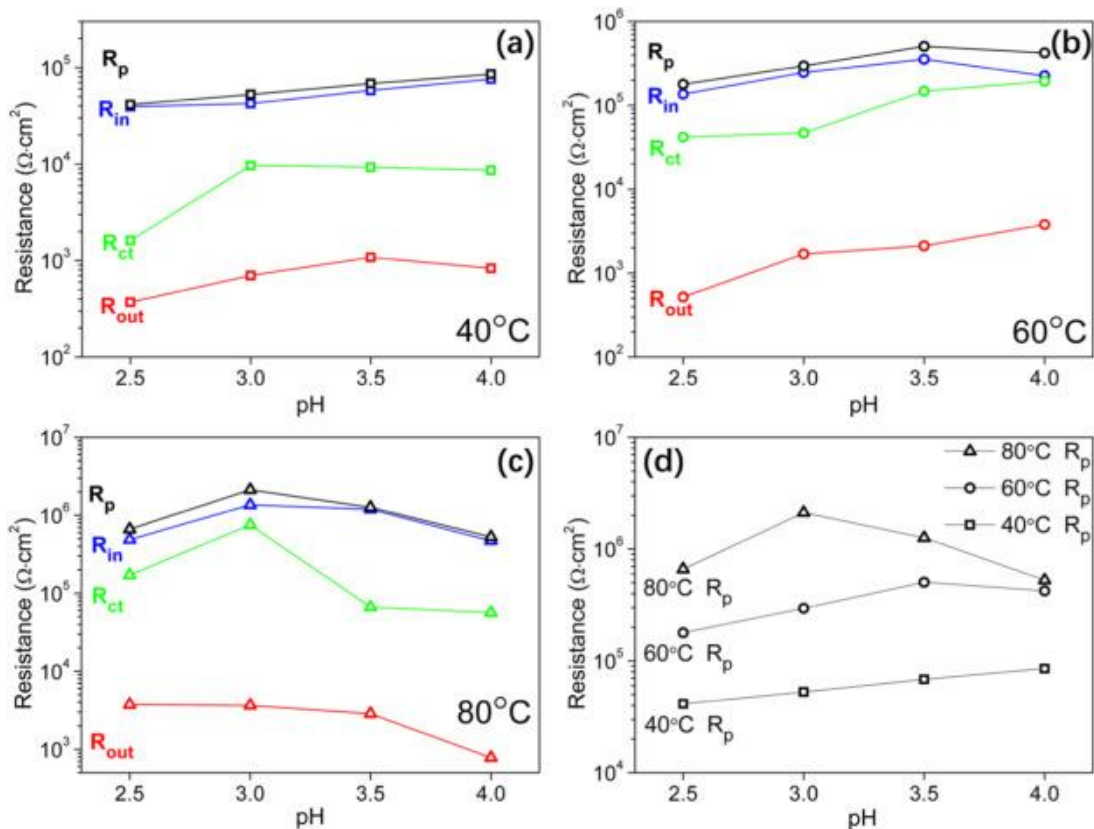
داده شده پس از ۵ روز غوطه‌ور شدن در محلول هنک در شکل ۹ نشان داده شده است. مقایسه نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد کمترین سطح خوردگی را داشتند. پس می‌توان نتیجه گرفت مقاومت به خوردگی نمونه‌های با افزایش دمای آماده‌سازی افزایش می‌یابد [۸]. انحلال زیرلایه آلیاژ منیزیم هنگامی که نمونه آلیاژ منیزیم در محلول تبدیلی اسیدی غوطه‌ور می‌شود، با  $H^+$  موجود در محلول واکنش می‌دهد و به  $Mg^{2+}$  و  $H_2$  تبدیل می‌شود (شکل ۱۰ (c)). به دلیل انحلال Mg که باعث تجمع یون‌های  $Mg^{2+}$  و افزایش مقدار pH در ناحیه پوشش Mg- P به طور هم‌زمان می‌شود، یک فوق اشباع یون‌های  $Mg^{2+}$  در ناحیه غالب  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  مربوط به pH ایجاد می‌شود [۸]. مقدار Z، همان‌طور که در شکل ۱۰ قسمت (c) نشان داده شده است، مربوط به تقاطع مناطق  $Mg^{2+}$ ،  $MgH_2PO_4$  و  $MgHPO_4$  است. به دلیل مقدار فوق اشباع  $Mg^{2+}$  در  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  ناحیه غالب، یون‌های  $Mg^{2+}$  با یون‌های  $HPO_4^{2-}$  ترکیب می‌شوند تا رسوب  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  را روی بستر آلیاژ منیزیم تشکیل دهند.

درجه سانتی‌گراد و مقادیر مختلف pH در شکل ۷ نشان داده شده است.

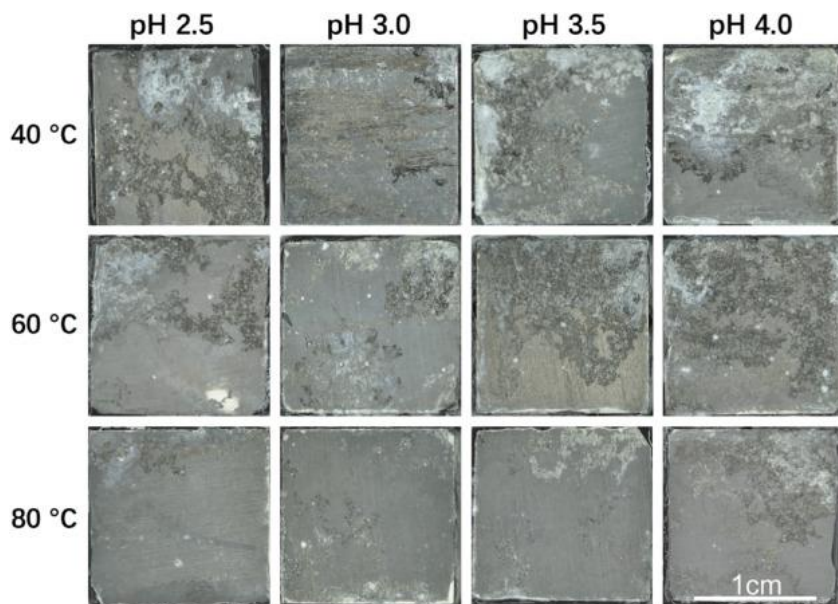
از طریق مقایسه رابطه تناسب عناصر منیزیم، فسفر و اکسیژن می‌توان نتیجه گرفت که نسبت Mg/P/O حدود ۴/۱/۱ و فاز اصلی احتمالی پوشش‌های تبدیلی  $MgHPO_4$  بوده است [۸]. مقایسه مقاومت‌های  $R_p$ ،  $R_{ct}$ ،  $R_{in}$ ،  $R_{out}$  در شکل ۸ ارائه شده است. می‌توان مشاهده کرد که در همه موارد  $R_{in}$  بسیار بزرگ‌تر از  $R_{out}$  است که نشان می‌دهد لایه داخلی فشرده پوشش تبدیلی به طور مؤثرتری از بستر محافظت می‌کند. مقادیر  $R_p$  به دما و مقدار pH آماده‌سازی بستگی دارد، همان‌طور که در شکل ۸ قسمت (d) نشان داده شده است. برای نمونه‌های پوشش داده شده در ۴۰ درجه سانتی‌گراد،  $R_p$  افزایش می‌یابد؛ زیرا مقدار pH از ۲/۵ به ۴ افزایش می‌یابد. همچنین نمونه‌های تهیه شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد دارای  $R_p$  بالاتری هستند [۸]. هنگامی که دمای آماده‌سازی به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسید،  $R_p$  بیشتر افزایش می‌یابد. نمونه تهیه شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و pH = ۳ دارای بیشترین  $R_p$  و در نتیجه بالاترین مقاومت به خوردگی است [۸]. مورفولوژی خوردگی نمونه‌های پوشش



شکل ۷ - نتایج آنالیز عنصری و منطقه آزمایش شده مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده: (a) ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH = ۲/۵، (b) ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH = ۳/۵، (c) ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH = ۴، (d) ۶۰ درجه سانتی‌گراد و pH = ۴ [۸]

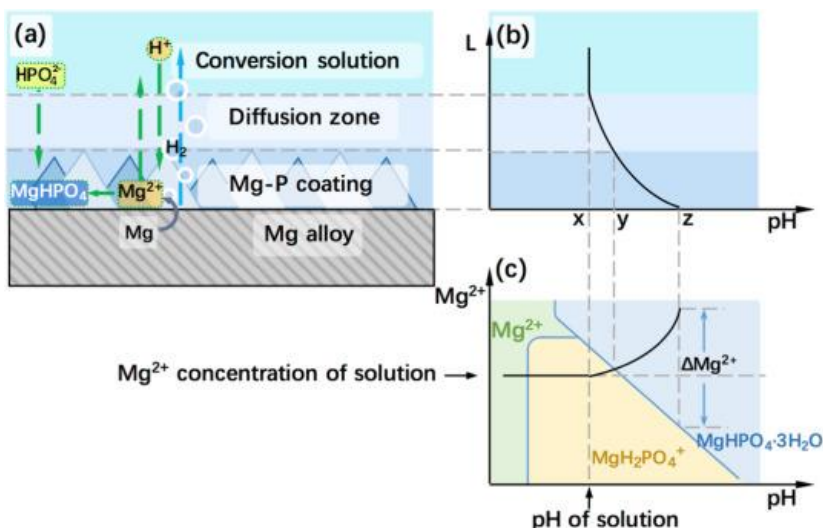


شکل ۸ - مقایسه مقاومت‌ها ( $R_p$  و  $R_{ct}$ ,  $R_{in}$ ,  $R_{out}$ ) از نتایج برازش آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده در (a) ۴۰ درجه سانتی‌گراد، (b) ۶۰ درجه سانتی‌گراد، (c) ۸۰ درجه سانتی‌گراد و (d) مقایسه  $R_p$  از تمام نمونه‌های پوشش داده شده [۸]

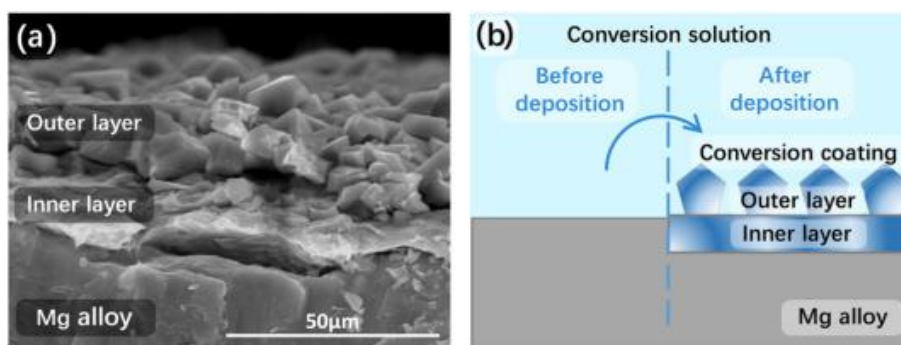


شکل ۹ - مورفولوژی خوردگی تمام نمونه‌های پوشش داده شده پس از آزمایش غوطه‌وری ۵ روزه در محلول هتک در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و  $\text{pH} = 7.4$  [۸]





شکل ۱۰ - نمودار شماتیک مکانیسم تشکیل پوشش تبدیلی [۸]

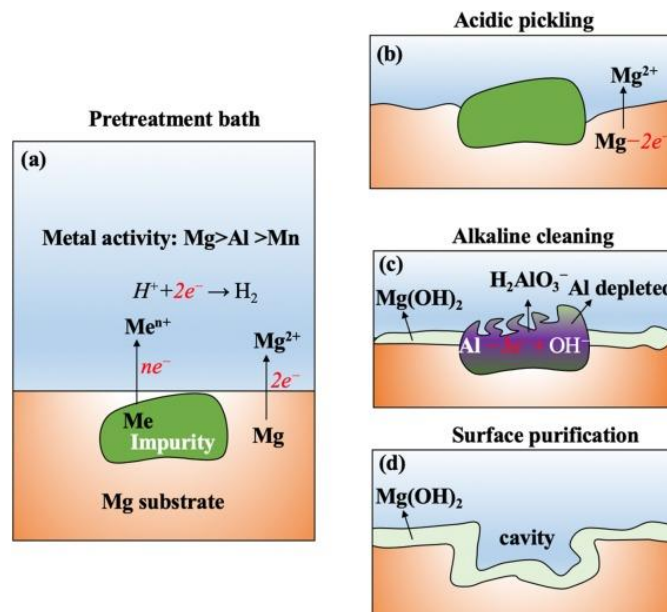


شکل ۱۱ - (a) ویژگی پوشش تبدیلی (تهیه شده در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۳) که از لایه بیرونی و لایه داخلی تشکیل شده است  
(b) نمودار شماتیک تشکیل پوشش تبدیلی [۸]

نازک فشرده، پوشش تبدیل واقعی است و به بیشتر مقاومت در برابر خوردگی کل پوشش کمک می‌کند [۸]. در شکل ۱۲ تصویر شماتیک ایده طراحی حمام عملیات اصلاح سطح را نشان داده است. برای دستیابی به هدف اصلاح سطح آلیاژ منیزیم، دو پیش‌نیاز باید بر آورده شود: الف) حفاظت از زمینه منیزیم کمتر نوبل<sup>۱</sup>، ب) انحلال فاز  $Al_x(Mn,Fe)_y$  و سرعت انحلال که باید برای کاربردهای تجاری به اندازه کافی سریع باشد [۹]. بر اساس معادلات اشاره شده در ذیل، هنگامی که آلیاژهای منیزیم در معرض یک محیط اسیدی قرار می‌گیرند،  $\alpha$ -Mg ترجیحاً به جای Al، منگنز و آهن حل می‌شود [۹].

در شکل ۱۱ به راحتی می‌توان دید که پوشش تبدیل از یک لایه بیرونی کریستالی و لایه داخلی صاف تشکیل شده است. در مقایسه با لایه بیرونی خشن، لایه داخلی متراکم‌تر و نازک‌تر است. این تفاوت در ریزساختار نشان می‌دهد که مکانیسم‌های تشکیل این دو لایه ممکن است متفاوت باشد. لایه بیرونی ضخیم‌تر، احتمالاً از محلول تبدیل رسوب داده شده است که منجر به مورفولوژی خشن‌تر شد. از سوی دیگر، لایه داخلی نازک‌تر احتمالاً در محل از بستر آلیاژ منیزیم از طریق واکنش مستقیم یون‌های  $HPO_4^{2-}$  با منیزیم روی سطح جامد رشد کرده است؛ بنابراین، لایه داخلی

<sup>1</sup> Less Noble



شکل ۱۲ - تصویر شماتیک از ایده طراحی حمام اصلاح سطح [۹]

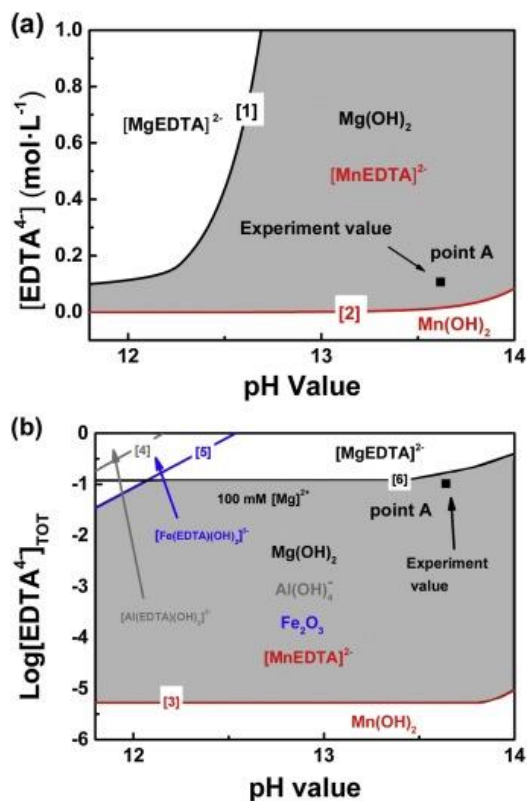
می‌شود و هدف آن کاهش دمای ذوب است. با این وجود، مقدار باقیمانده آهن، منگنز و آلومینیوم در مذاب منیزیم هنوز زیاد است و طی فرایند انجماد بعدی مقدار قابل توجهی از  $Al_x(Mn,Fe)_y$  را تشکیل می‌دهند [۹]. در آلیاژ AZ91-T4، اجزای نجیب، مانند فازهای حاوی آهن، به عنوان محل کاتدی عمل می‌کنند و انحلال آندی منیزیم را تسریع می‌کنند؛ بنابراین پیش تصفیه را نمی‌توان در یک الکترولیت اسیدی به دست آورد (شکل ۱۲ قسمت b) [۹]. اسید می‌تواند آخال‌ها را از سطح آلیاژهای منیزیم حذف کند، اما نمی‌تواند فاز  $Al_x(Mn,Fe)_y$  و انواع دیگر فازهای رسوبی را که نجیب‌تر از بستر منیزیم هستند حذف کند، بنابراین گزینه‌ای برای دستیابی به اصلاح سطح نیست [۹]. با این حال، منگنز و آهن دست‌نخورده باقی می‌مانند، زیرا پتانسیل‌های منگنز و آهن نسبت به منیزیم نجیب‌تر هستند و قابلیت اکسید شدن اکسیژن محلول برای ایجاد واکنش‌های اکسیداسیون بسیار کم است؛ بنابراین هدف پیش تصفیه را نمی‌توان مستقیماً در حمام قلیایی به دست آورد (شکل ۱۲ قسمت c) [۹].

## ۲ - ۵ - بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیل فسفات توسط تخلیه شیمیایی ناخالصی‌های

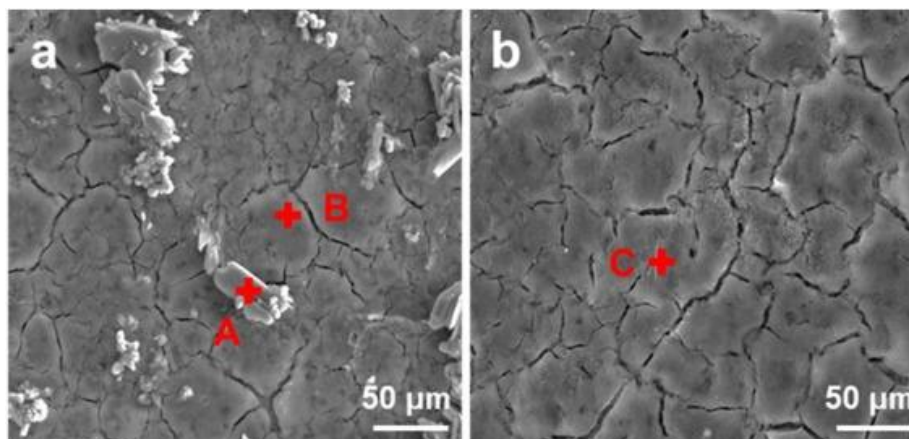
### نجیب آلیاژ منیزیم

فاز  $Al_x(Mn,Fe)_y$ ، به عنوان فاز مشترک و عمومی ناخالصی‌های حاوی آهن، به دلیل اثر میکروگالوانیک، محافظت پوشش‌های تبدیل فسفات را روی آلیاژهای منیزیم به طور قابل توجهی تضعیف می‌کند و از روش اصلاح سطح<sup>۱</sup> برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می‌شود. ناخالصی آهن یکی از عوامل کلیدی مؤثر بر خوردگی میکروگالوانیکی آلیاژهای منیزیم است [۹]. کاهش مقدار آهن در طی فرایند ذوب، نزدیک‌ترین راه برای ایجاد تعادل بین خواص مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی است. منگنز در طی فرایند استخراج به مذاب منیزیم اضافه می‌شود و یک ترکیب بین فلزی متراکم‌تری با آهن تشکیل می‌دهد که می‌تواند در انتهای قالب ریخته‌گری رسوب کند [۹]. اما حلالیت زیاد منگنز باعث افزایش مقدار قابل توجهی از منگنز محلول باقی‌مانده در مذاب آلیاژ منیزیم می‌شود. در این حالت، آلومینیوم به طور هم‌زمان وارد مذاب

<sup>1</sup> Surface Purification



شکل ۱۳ - نمودار مساحت غالب با (a) محاسبه ترمودینامیکی و (b) محاسبه شده از طریق نرم‌افزار مدوزا. خط [۱] و [۲] محاسبات ترمودینامیکی برای گونه‌های حاوی منیزیم و منگنز با استفاده از معادله نرنست بودند؛ خط [۳] [۴] و [۵] محاسبات ترمودینامیکی برای گونه‌های حاوی  $Mn^{2+}$ ،  $Al^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  با استفاده از Hydro بودند. نرم‌افزار مدوزا در مجموع ۱۰ میکرومولار. خط [۶] محاسبات ترمودینامیکی برای گونه‌های حاوی  $Mg^{2+}$  با استفاده از نرم‌افزار Hydro-Medusa در مجموع ۱۰۰ میلی‌مولار بود [۹].



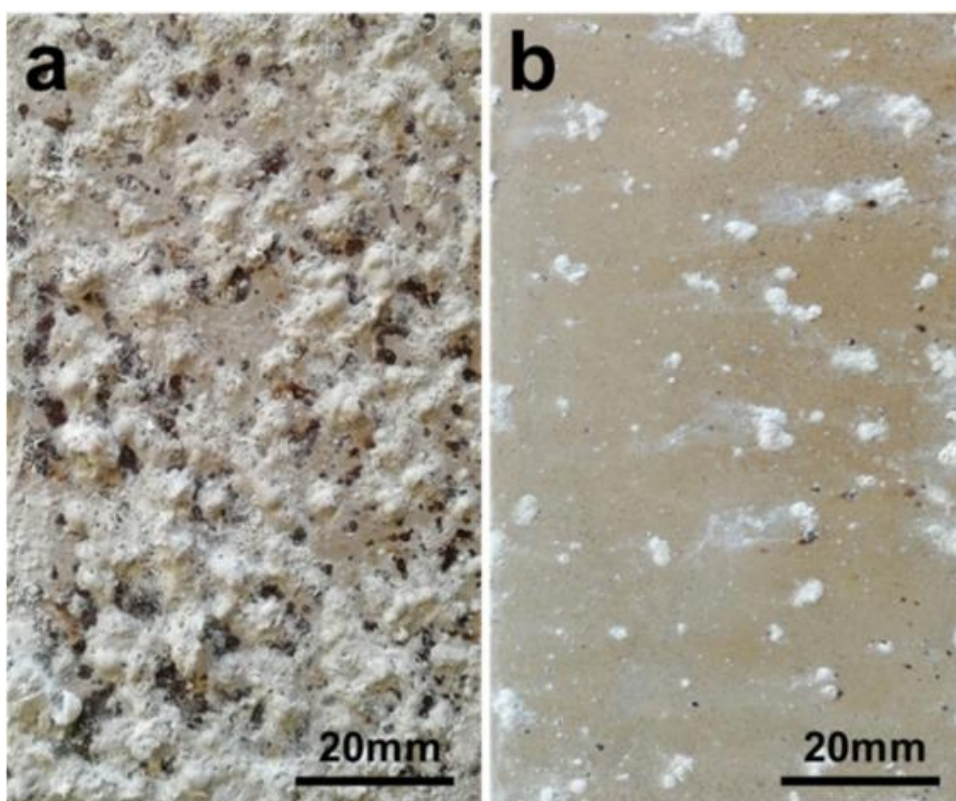
شکل ۱۴ - مورفولوژی سطح PCC هاروی آلیاژ AZ91-T4: (a) Mn-PCC، (b) SP-Mn-PCC [۹]

در هر دو PCC یافت شد که می‌توان به فرایند جذب آب یا ترک خوردگی پوشش ناشی از هیدروژن به‌دام‌افتاده نسبت داد [۹]. مورفولوژی خوردگی ماکروسکوپی PCCها پس از آزمایش اسپری نمک به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۱۵ نشان‌داده شده است. سطح آلیاژ منیزیم پوشش داده شده با Mn-PCC به شدت حکاکی شده بود و سطح وسیعی از آلیاژ با محصول خوردگی سفید و لکه‌های سیاه پوشانده شده است. با این حال، برای آلیاژ پوشش داده شده با SP-Mn-PCC، سطح صافی خود را حفظ کرد. اگرچه که محصولات خوردگی را می‌توان مشاهده کرد، آن‌ها به شکل لکه‌های سفید جدا شده به جای یک لایه محصول خوردگی پیوسته وجود دارند. نتیجه نشان می‌دهد که SP-Mn-PCC پس از آزمایش ۲۴ ساعته نمک‌پاشی محافظت خود را حفظ کرده و عمر مفید آن بسیار بیشتر از Mn-PCC است [۹]. بدیهی است که رسوب پوشش تبدیل روی ناخالصی‌های نجیب آسان‌تر از  $\alpha$ -Mg است، زیرا برای رسیدن به محصول یونی بحرانی خود، به افزایش کمتری از محصول یونی نیاز دارد. در نتیجه، یک پوشش ضخیم‌تر شامل ذرات بزرگ را می‌توان در نزدیکی فاز ناخالصی نجیب یافت، همان‌طور در شکل ۱۶ قسمت b نشان‌داده شده است. اما قابل توجه است که اگرچه اکثر حباب‌های گاز هیدروژن می‌توانند در طول فرایند تبدیل در الکترولیت ساطع شوند، بقیه آن‌ها همچنان می‌توانند در پوشش تبدیلی به‌خصوص در نزدیکی ناخالصی‌های نجیب که در آن واکنش شدید تکامل هیدروژن رخ می‌دهد محبوس شوند. همان‌طور که در شکل ۱۶ قسمت c نشان‌داده شده است، هیدروژن به‌دام‌افتاده، همراه با تنش ناشی از کم‌آبی در داخل پوشش، به تشکیل ترک‌ها کمک می‌کند [۹].

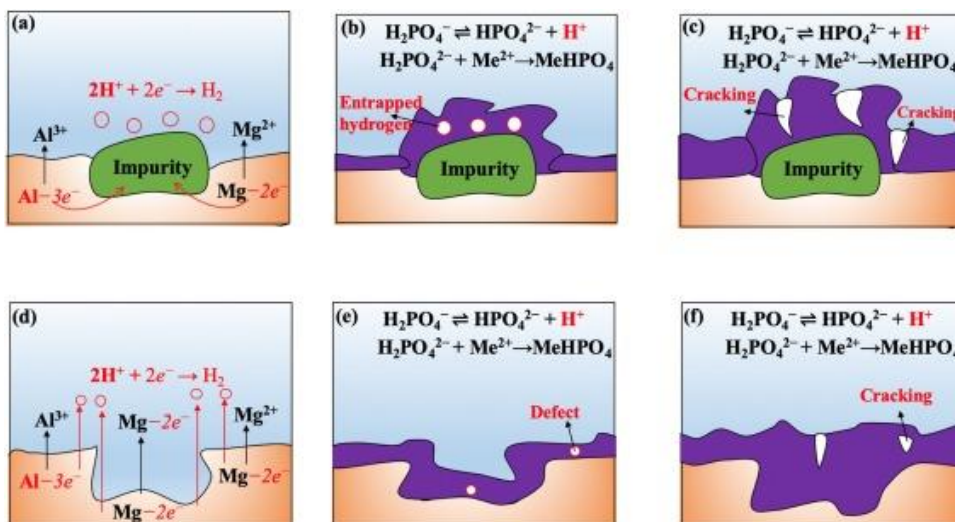
با افزودن یک عامل اکسیدکننده با افزایش پتانسیل اکسیداسیون الکترولیت، یا معرفی یک عامل پیچیده برای کاهش پتانسیل، کاهش ناخالصی‌های نجیب حاصل می‌شود. یون نیترات با پتانسیل اکسیداسیون بالا می‌تواند به طور مؤثری انحلال منگنز و آهن را بدون غیرفعال کردن سطح زیاد کند. اگرچه سرعت انحلال منگنز و آهن را می‌توان با افزودن اکسیدان افزایش داد، اما همچنان در محیط قلیایی کم باقی می‌ماند. عامل کمپلکس‌کننده<sup>۱</sup> می‌تواند با  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  واکنش دهد و کمپلکس‌های محلول را تشکیل دهد. در نتیجه، سرعت انحلال منگنز و آهن با تغییر پتانسیل تعادل به جهت منفی به طور قابل توجهی تسریع می‌شود که منجر به حذف کامل ناخالصی‌های نجیب و محافظت از بستر منیزیم توسط یک لایه محافظ می‌شود (شکل ۱۲ قسمت d). علاوه بر این، عامل کمپلکس‌کننده می‌تواند از رسوب مجدد گونه‌های نجیب محلول بر روی سطح آلیاژ منیزیم جلوگیری کند [۹]. برای اطمینان از اصلاح سطح، حمام باید به گونه‌ای طراحی شود که بستر منیزیم غیر نوبل را فعال نکند و ناخالصی‌های نجیب را به طور هم‌زمان اکسید کند؛ بنابراین pH و غلظت عامل کمپلکس‌کننده باید در ناحیه سایه‌نشان داده شده در شکل ۱۳ قسمت a تعیین شود.

شکل ۱۴ مورفولوژی سطح پوشش‌های تبدیلی فسفات‌ها (PCC) را روی آلیاژ منیزیم AZ91-T4 نشان می‌دهد. برای Mn-PCC، سطح توسط یک لایه یکنواخت پوشیده شده بود، اما رسوبات بزرگی نیز می‌توان یافت. با این حال، برای SP-Mn-PCC، هیچ رسوبی یافت نشد. نتایج نشان می‌دهد که رسوب عمدتاً از منگنز، فسفر و اکسیژن و لایه یکنواخت از منیزیم تشکیل شده است. همچنین، ترک‌هایی

<sup>1</sup> Complex Agent



شکل ۱۵ - مورفولوژی خوردگی ماکروسکوپی پس از آزمایش اسپری نمک ۲۴ ساعته: (a) Mn-PCC (b) SP-Mn-PCC [۹]

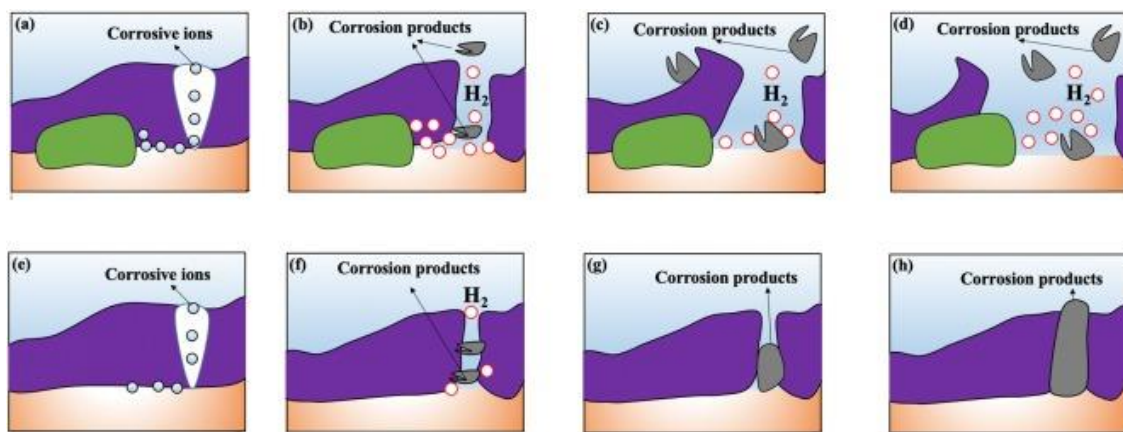


شکل ۱۶ - تصویر شماتیک مکانیسم تشکیل Mn-PCC (a-c) و SP-Mn-PCC (d-b) [۹]

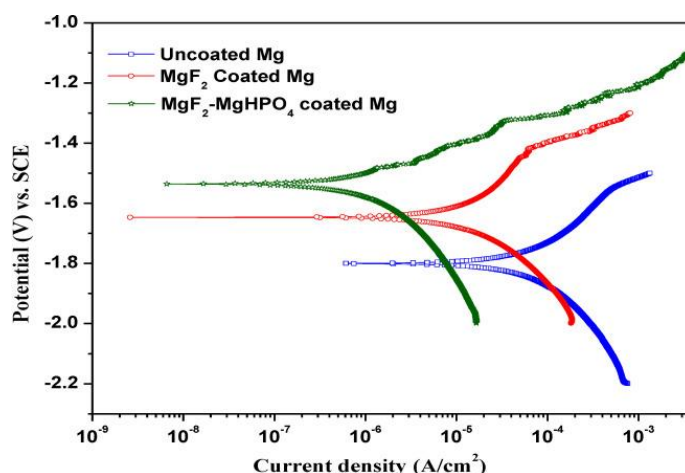


نجیب در آلیاژ، نرخ تکامل هیدروژن شدیدتری را توسط جفت گالوانیکی ایجاد می‌کند (شکل ۱۷ قسمت b). سرعت انحلال سریع‌تر ماتریس منیزیم دو نتیجه متضاد به همراه دارد: یا رسوب هیدروکسیدها  $Al(OH)_3$  و  $Mg(OH)_3$  را در محیط با  $OH^-$  تسهیل می‌کند، یا باعث می‌شود که زمینه فلزی منیزیم در طول فصل مشترک خورده شود. بدیهی است که در مورد Mn-PCC ها، اثر مضر خوردگی گالوانیکی را نمی‌توان به‌سادگی با افزایش pH موضعی جبران کرد [۹]. در نتیجه، Mn-PCC به‌صورت جزئی جدا می‌شود و از پوشش تبدیلی خارج می‌شود (شکل ۱۷ قسمت c). در مرحله آخر، جدا شدن ادامه می‌یابد، تا زمانی که پوشش کاملاً محافظت خود را از دست بدهد (شکل ۱۷ قسمت d). برای SP-Mn-PCC، حفاظت از پوشش‌های تبدیلی به دلیل عدم فعالیت کاتدی ترویج پیدا می‌کند. اگرچه فعالیت کاتدی کم باعث مستهلک کردن محیط اطراف در  $OH^-$  شد، اما کاهش خوردگی گالوانیکی موجب کند شدن لایه‌برداری از پوشش تبدیلی می‌شود (شکل ۱۷ قسمت f تا g) همچنین خوردگی مرحله آخر در سطح مشترک فلز/پوشش بیشتر به تشکیل محصول خوردگی کمک می‌کند که عیوب را ترمیم می‌کند (شکل ۱۷ قسمت h) [۹].

هنگامی که ناخالصی نجیب ترجیحاً حل شوند، یعنی آلیاژ از قبل توسط حمام اصلاح شد، انحلال آلیاژ حجیم از مکانیسم الکتروشیمیایی مشابهی پیروی می‌کند. اما سرعت کلی واکنش به دلیل کاهش خوردگی گالوانیکی کاهش خواهد یافت. مسلماً حذف ناخالصی‌های نجیب برای فرایند تشکیل پوشش‌های تبدیل مفید است، زیرا ناهمگونی الکتروشیمیایی بین فازهای مختلف نیز به خطر افتاده است و پوشش یکنواخت‌تر با عیوب کمتر را می‌توان پس از حذف ناخالصی‌های نجیب به دست آورد (شکل ۱۶ قسمت d تا f) [۹]. یک تصویر شماتیک که نقش اصلاح سطح را تفسیر می‌کند در شکل ۱۷ ارائه شده است. مقدار pH در نزدیکی محل کاتدی به دلیل مصرف  $H^+$  افزایش می‌یابد و باعث کاهش نسبت اسیدیته کل به  $pH(TA/pH)$  می‌شود. کاهش  $TA/pH$  به افزایش محصول یونی گونه‌های مختلف کمک می‌کند و رسوب  $MgHPO_4$ ،  $MnHPO_4$ ،  $Al(OH)_3$  و منجر به تشکیل پوشش‌های تبدیلی می‌شود [۹]. مدلی برای تفسیر رفتار خودترمیم‌شوندگی در شکل ۱۷ نشان داده شده است. برای آلیاژی که تحت عملیات تبدیل قرار می‌گیرد، یون‌های خورنده از طریق ترک‌هانفوذ و به سطح مشترک پوشش/فلز می‌رسند و آلیاژ را تضعیف می‌کنند (شکل ۱۷ قسمت a و e). اما برای Mn-PCC، وجود ناخالصی‌های



شکل ۱۷ - تصاویر شماتیک رفتار خودترمیم‌شونده در پوشش SP-Mn-PCC [۹]



شکل ۱۸ - منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک منیزیم بدون پوشش، منیزیم پوشش داده شده با  $MgF_2$  و منیزیم پوشش داده شده با پوشش دوبلکس  $MgF_2-MgHPO_4$ ، در محلول نمک متعادل هنک [۱۰]

### ۳- پوشش‌های تبدیلی فلوراید

از نقاط مثبت این پوشش می‌توان به زیست‌فعالی خوب، زنده ماندن سلولی و سازگاری سلولی، فعالیت ضدباکتریایی و بهبود مقاومت به خوردگی اشاره کرد. با این حال، انحلال سریع منیزیم در محلول‌های اسیدی حاوی منیزیم فسفات منجر به ایجاد یک پوشش ناهمگن می‌شود [۱۰]. علی‌رغم این مزایا، این نوع پوشش به‌عنوان یک پوشش مناسب برای اصلاح سطح منیزیم و آلیاژهای آن برای کاربردهای زیست‌پزشکی پذیرفته نشده است زیرا نازک (۱~ تا ۳ میکرومتر)، متخلخل و متشکل از ترک‌های زیادی در لایه پوشش داده شده است [۱۰]. با انجام یک عملیات فلوراید قلیایی دومرحله‌ای که شامل تشکیل یک لایه ضخیم  $Mg(OH)_2$  روی منیزیم و آلیاژهای آن در مرحله اول و متعاقباً تبدیل  $Mg(OH)_2$  به  $MgF_2$  در مرحله دوم، ضخامت پوشش را نمی‌توان تا حد زیادی افزایش داد. پوشش تبدیلی فلورایدی در واقع از  $MgF_2$  و  $Mg(OH)_{2-x}F_x$  تشکیل شده است و تبدیل کامل ترکیب بعدی به  $MgF_2$  به زمان بیشتری نیاز دارد [۱۰]. زیست‌سازگاری فسفات منیزیم در محیط‌های فیزیولوژیکی ثابت شده و توانایی پوشش‌های فسفات منیزیم (نیوبریت) برای نشان دادن فعالیت ضدباکتریایی نیز مورد تایید محققین است [۱۰]. منحنی‌های پلاریزاسیون

پتانسیودینامیک منیزیم بدون پوشش، منیزیم پوشش داده شده با  $MgF_2$  و منیزیم پوشش داده شده با  $MgHPO_4$  دوبلکس بعد از دو ساعت غوطه‌وری در محلول هنک<sup>۱</sup>، در شکل ۱۸ نشان داده شده است. تشکیل پوشش  $MgF_2$  منجر به کاهش نرخ خوردگی منیزیم می‌شود. پوشش دوبلکس  $MgHPO_4^-$  (طی ۲ ساعت) بسیار بهتر از پوشش‌های ارائه شده توسط پوشش  $MgF_2$  است که با تغییر پتانسیل خوردگی<sup>۲</sup> و کاهش شدت جریان خوردگی اثبات می‌شود. کاهش زیاد در مقدار شدت جریان خوردگی توانایی پوشش دوبلکس  $MgF_2-MgHPO_4$  را به‌عنوان یک لایه مانع نشان می‌دهد، بنابراین

از نفوذ یون‌های کلر مهاجم موجود در HBSS جلوگیری می‌کند [۱۰]. از آنجایی که پوشش  $MgF_2$  بسیار نازکتر از ۱ میکرومتر است و از ترک‌ها و منافذ تشکیل شده است، نمی‌تواند توانایی محافظت در برابر خوردگی مطلوب از خود ارائه دهد. ترکیب عنصری پوشش  $MgF_2$  حضور سه عنصر منیزیم، فلورور و اکسیژن را نشان می‌دهد که پوشش در واقع  $MgF_{2-x}(OH)_x$  است. ثابت شده است که هر چه نسبت فلورور به اکسیژن بیشتر باشد، خوردگی بیشتر خواهد بود [۱۰]. وزن پوشش فسفات منیزیم پس از ۲ ساعت

<sup>1</sup> Hanks Balanced Salt Solution

<sup>2</sup> Corrosion Potential ( $E_{Corr}$ )

سانتی گراد به مدت ۱۰ روز در شکل ۲۱ نشان داده شده است. در فرایند خوردگی منیزیم در محلول شبیه‌سازی شده بدن، با انحلال منیزیم pH افزایش می‌یابد که منجر به رسوب  $Mg(OH)_2$  همراه با ذرات آپاتیت کروی شکل بر روی سطح منیزیم خواهد شد. ترک‌های لایه سطحی و همچنین حذف پوشش  $MgF_2$  در مناطق خاص نشان‌دهنده ناتوانی پوشش  $MgF_2$  در حفاظت مطلوب در برابر خوردگی برای منیزیم در محلول شبیه‌سازی شده بدن است. بسیاری از کریستال‌های سوزنی شکل روی سطح منیزیم که با پوشش دوبلکس  $MgF_2-MgHPO_4$  محافظت شده است، پس از غوطه‌ور شدن در محلول شبیه‌سازی شده بدن تشکیل می‌شوند. علاوه بر این، ترک خوردگی لایه پوشش داده شده همراه با تجمع محصولات خوردگی را می‌توان مشاهده کرد که به دلیل انحلال جزئی پوشش فسفات منیزیم در محلول شبیه‌سازی شده بدن است [۱۰].

رسوب‌دهی در حدود ۳۲ گرم بر مترمربع است، که می‌تواند پوشش سطحی خوبی را روی منیزیم پوشش داده شده با  $MgF_2$  ایجاد کند. باین‌حال، بلورهای درشت چندوجهی لبه‌های تیز منیزیم فسفات و همچنین منافذی که در طول تشکیل پوشش به دلیل تکامل هیدروژن تکامل یافته‌اند، می‌تواند کانال‌هایی را برای نفوذ یون‌های کلر تهاجمی از طریق آن‌ها فراهم کنند. خوشبختانه، هیچ ترک خوردگی در لایه پوشش داده شده یا رسوبات سست برای پوشش‌های دوبلکس  $MgF_2-MgHPO_4$  مشاهده نشد. یک لایه داخلی نازک از  $MgF_2$  همراه با یک لایه بیرونی ضخیم‌تر  $MgHPO_4$  ترکیب خوبی در بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم در محلول هنک است [۱۰]. مورفولوژی سطح منیزیم پوشش داده شده با  $MgF_2$  و منیزیم پوشش داده شده با پوشش دوبلکس  $MgF_2-MgHPO_4$  پس از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در دمای  $1 \pm 37$  درجه

## نتیجه‌گیری

با استفاده از پوشش‌های تبدیلی می‌توانیم خواص متفاوتی مثل مقاومت به خوردگی، زیست‌فعالی، ضدباکتریایی، و خودترمیمی را به سطح ایمپلنت منیزیمی اضافه کنیم و با تغییر عواملی مثل pH حمام، دمای حمام، و افزودن عناصری به حمام تبدیل، خواص دلخواه را از پوشش بگیریم. در جدول ذیل به طور خلاصه به تعدادی از ویژگی‌های برخی از پوشش‌های تبدیلی اشاره شده است که جمع‌بندی این مقاله مروری می‌باشد.

جدول ۱- انواع پوشش‌های تبدیلی بر سطح آلیاژ منیزیم و خواص بدست آمده در مطالعات مختلف

پوشش تبدیلی	خصوصیات	منابع
فسفات	کمتر از پوشش تبدیل کرومات تحت تأثیر گرما قرار می‌گیرد، بهبود جزئی مقاومت در برابر خوردگی، پایداری، طولانی‌تر در شرایط اسپری نمک نسبت به پوشش فسفات روی،	[۲]
	مقاومت در برابر خوردگی بعد از رنگ‌آمیزی بهتر از پوشش فسفات روی، پوشش‌های	[۱۱]
	فسفات کلسیم (Ca-P) دارای سازگاری زیستی عالی، رسانش خوب و غیرسمی هستند، برای ضخامت: $ZnP > CaP > MgP$ ، برای فشردگی: $MgP > CaP > ZnP$ ، برای مقاومت درازمدت در برابر خوردگی: $ZnP > CaP > MgP$ ، پوشش فسفات منیزیم مقاومت در	[۱۹]

	برابر خوردگی زیست‌فعالی خوب، زنده‌ماندن سلولی و سازگاری سلولی را افزایش می‌دهد و فعالیت ضدباکتریایی را نشان می‌دهد.	
فسفات روی	مقاومت در برابر خوردگی برابر با پوشش تبدیل کرومات، مشکل چسبندگی پوشش به زیرلایه، ضخیم‌تر از پوشش فسفات منیزیم، ذرات ریز روی کریستال‌های فسفات را احاطه کرده و بین فسفات نامحلول را پر می‌کنند، ساختار میکرو متخلخل پوشش، چسبندگی بهتر رنگ بر روی پوشش فسفات روی نسبت به پوشش تبدیل کرومات، مقاومت در برابر خوردگی بهتر از پوشش فسفات	[۱۹]
کرومات (CCC)	مؤثرترین پوشش تبدیلی به دلیل قابلیت خودترمیم منحصربه‌فرد آن، سرطان‌زایی کروم شش ظرفیتی باعث، یک محدودیت شدید برای استفاده در پوشش‌دهی ایمپلنت‌ها دارند و سمیت بالای ترکیب اصلی آن، پایداری طولانی در شرایط اسپری نمک و مقاومت در برابر خوردگی خوب	[۱۹]
پرمنگنات	پوشش تقریباً بدون ترک، میانگین ضخامت ۲۳۰ نانومتر پس از ۹۰ ثانیه غوطه‌وری و افزایش با ادامه غوطه‌وری، هدایت الکتریکی کافی، بلورینگی ضعیف، قابل مقایسه با پوشش‌های تبدیل کرومات، مقاومت در برابر خوردگی پایین‌تر از پوشش‌های تبدیل کرومات است، بدون نیاز به گرمایش حمام، پوشش متخلخل، کمتر از پوشش تبدیل کرومات تحت تأثیر گرما قرار می‌گیرد، نیاز به تثبیت pH	[۱۵] [۱۹]
پرمنگنات / فسفات	ضخامت پوشش معمولی، ۴-۶ میکرومتر، مقاومت در برابر خوردگی بهتر از پوشش تبدیل کرومات، نیاز به تثبیت pH	[۱۹]
REE (پوشش مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب)	اثر خود ترمیمی، ساختار دولایه برای پوشش تبدیل سریم، چسبندگی ضعیف پوشش، پوشش تبدیل همگن و یکنواخت، چسبندگی خوب به بستر با ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر برای پوشش‌های تبدیلی مبتنی بر لانتانیم، حفاظت در برابر خوردگی حساس به ترکیب آلیاژ، سلنیم پوششی دارای خاصیت ضدباکتریایی، ادغام سلنیوم در هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش چسبندگی و تکثیر سلولی شد، رفتار خوردگی پوشش تبدیل سلنیوم عمدتاً به ترکیب و ضخامت پوشش بستگی دارد	[۶] [۱۹]
Cr(III)	پوشش ترک‌خورده است، بهبود اندک مقاومت در برابر خوردگی برای آلیاژ بدون پوشش، مقاومت در برابر حرارت بالاتر از پوشش تبدیل کرومات، مقاومت در برابر خوردگی کمتر از لایه‌نازک پوشش تبدیل کرومات، پوشش‌های تبدیل کروم سه‌ظرفیتی (TCC) با سمیت کمتر از پوشش تبدیل کرومات	[۱] [۲] [۱۵] [۱۹]

وانادیوم	توانایی خودترمیمی مشابه پوشش تبدیل کرومات برای آلیاژهای منیزیم، حفاظت ضعیف در برابر خوردگی و گران‌قیمت	[۱۹]
FCC (پوشش‌های بر پایه فلوراید)	سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد، افزایش موضعی pH و تجمع گاز هیدروژن را کنترل می‌کند، زیست‌سازگاری خوبی را نشان می‌دهد، چسبندگی و تکثیر سلولی را تسهیل می‌کند، تشکیل آپاتیت‌های کلسیم و ترمیم استخوان را تقویت می‌کند، اثر سمیت سلولی ندارد، پوشش‌های بر پایه فلوراید نازک (~۱ تا ۳ میکرومتر) است، متخلخل و متشکل از ترک‌های زیادی در لایه پوشش داده شده است، پوشش‌های بر پایه فلوراید نمی‌تواند بهبود قابل توجهی در مقاومت به خوردگی برای منیزیم ارائه دهد	[۱] [۱۰] [۱۲] [۱۸]
OCC (پوشش‌های آلی)	سازگار با محیط‌زیست و اقتصادی، توانمند مقاومت در برابر خوردگی بالا با استحکام چسبندگی مطلوب، غیرسمی بودن و زیست‌تخریب‌پذیری، سیستم‌های مبتنی بر اسید فیتیک (PA) بیشترین سهم را تشکیل می‌دهند، خواص مقاومت به خوردگی منیزیم پوشش داده شده با اسید فیتیک قابل مقایسه یا حتی بهتر از پوشش تبدیل کرومات	[۱۷]
پوشش‌های تبدیلی حاوی تیتانیوم	مقاومت خوردگی خوب، با افزایش دمای محلول، مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده به دلیل تشکیل مقادیر زیادی ریزترک‌ها کاهش یافت، فشردگی خوب پوشش‌ها و افزایش فشردگی پوشش‌ها با افزایش مقدار pH	[۱۴]

## مراجع

- [1] Y. Zheng-Zheng, Q. Wei-Chen, Z. Rong-Chang, C. Xiao-Bo, C. Gu, S. Guan, Y. Zheng, Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys, Journal of Magnesium and Alloys, Vol. 8, 2020, pp. 42-65 <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.09.008>
- [2] S. Liao, B. Yu, X. Zhang, X. Lu, P. Zhou, C. Zhang, X. Chen, T. Zhang, F. Wang, New design principles for the bath towards chromate- and crack-free conversion coatings on magnesium alloys, Journal of Magnesium and Alloys, Vol. 9, 2021, pp. 505-519, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.12.013>
- [3] J. Gao, Y. Su, Y. Qin, Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies, Bioactive Materials, Vol. 6, 2021, pp. 1223-1229, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.024>
- [4] K. Cesarz-andraczke, Protection properties of conversion coatings based on nitrates for resorbable Mg alloy, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences, Vol. 69, 2021, pp. 1-7, <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.136045>
- [5] W. Zai, X. Zhang, Y. Su, H.C. Man, G. Li, J. Lian, Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy, Surface and Coatings Technology, Vol.

- 397, 2020, pp. 125919, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125919>.
- [6] K. Saranya, M. Kalaiyarasan, N. Rajendran, Selenium conversion coating on AZ31 Mg alloy: A solution for improved corrosion rate and enhanced bio-adaptability, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 378, 2019, pp. 124902, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124902>
- [7] J. Jayaraj, K. R. Rajesh, S. A. Raj, A. Srinivasan, S. Ananthakumar, N. G. K. Dhaipule, S. K. Kalpathy, U.T.S. Pillai, U. K. Mudali, Investigation on the corrosion behavior of lanthanum phosphate coatings on AZ31 Mg alloy obtained through chemical conversion technique, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 784, 2019, pp. 1162-1174, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.121>
- [8] W. Zai, Y. Su, H. C. Man, J. Lian, G. Li, Effect of pH value and preparation temperature on the formation of magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 492, 2019, pp. 314-327, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.309>.
- [9] H. Liao, B. Yu, B. Zhang, P. Zhou, T. Zhang, F. Wang, Chemically depleting the noble impurities from AZ91-T4 magnesium alloy: A new and efficient pretreatment method to improve the corrosion resistance of phosphate conversion coatings, *Corrosion Science*, Vol. 191, 2021, pp. 109725, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109725>.
- [10] M. Sathyaraj, K. Ravichandran, S Narayanan, Controlling the rate of degradation of Mg using magnesium fluoride and magnesium fluoride-magnesium phosphate duplex coatings, *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 10, 2022, pp. 295-312, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.005>.
- [11] Y. Liu, Y. Zhang, Y. Wang, Y. Tian, L. Chen, Research progress on surface protective coatings of biomedical degradable magnesium alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 885, 2021, pp. 161001, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161001>.
- [12] S. Fintová, J. Drábiková, F. Pastorek, J. Tkacz, I. Kuběna, L. Trško, B. Hadzima, J. Minda, P. Doležal, J. Wasserbauer, P. Ptáček, Improvement of electrochemical corrosion characteristics of AZ61 magnesium alloy with unconventional fluoride conversion coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 357, 2019, pp. 638-650, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.038>.
- [13] M. A. Kamde, Y. Mahton, J. Ohodnicki, M. Roy, P. Saha, Effect of cerium-based conversion coating on corrosion behavior of squeeze cast Mg-4 wt% Y alloy in 0.1 M NaCl solution, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 421, 2021, pp. 127451, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127451>.
- [14] J. Gou, M. Sun, X. Ma, G. Tang, Y. Zhang, Effects of temperature and pH value on the morphology and corrosion resistance of titanium-containing conversion coating, *Applied Surface Science Advances*, Vol. 3, 2021, pp. 100060, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100060>.
- [15] S. S. Wu, M. Zhao, J. R. Luo, Y. W. Mao, Properties of conversion coating of magnesium alloys by a phosphate-permanganate solution, *Materials Science Forum*, Vols. 488-489, 2005, pp. 665-668 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.488-489.665>
- [16] W. Zhu, F. Chen, A. Yi, Z. Liao, W. Li, K. Li, K. Chen, G. Liang, J. Guo, Q. Wu, Titanium, zirconium and vanadium conversion coatings (TZVCCs) on AZ91D magnesium alloy sheets, *Materials Research Express*, Vol. 7, 2020, pp. 086402, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ababbe>
- [17] V. S. Saji, Organic conversion coatings for magnesium and its alloys, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 75, 2019, pp. 20-37, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.018>
- [18] J. Qi, Z. Ye, N. Gong, X. Qu, D. Mercier, J. Światowska, P. Skeldon, P. Marcus, Formation

- of a trivalent chromium conversion coating on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 186, 2021, pp. 109459, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109459>
- [19] J. Frayret, J. C. Dupin, S. Pommiers, Corrosion protection of magnesium alloys: from chromium VI process to alternative coatings technologies. In: M. Aliofkhazraei, editor. *Magnesium Alloys* [Internet]. London: IntechOpen; 2017. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/53630> doi: 10.5772/66604

