

An Investigation of the Corrosion Characteristics of Zn-1Mg-xCu Biodegradable Alloy in Simulated Body Fluid

*Saeed Farahany¹, Elham Cheraghali², Shokoufeh Borhan³

1- Assistant Professor, Department of Materials, Chemical and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Iran.

2- B.Sc., Department of Materials, Chemical and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Materials, Chemical and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Iran.

Citation: Farahany S, Cheraghali E, Borhan Sh. An Investigation of the Corrosion Characteristics of Zn-1Mg-xCu Biodegradable Alloy in Simulated Body Fluid. Metallurgical Engineering 2025; 28(1): 58-66 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2025.2037403.1413>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2025.2037403.1413>

ABSTRACT

In the last two decades, efforts for increasing Magnesium (Mg) applications and finding solutions for overcoming its limitations have increased. At the same time, production and demand for Mg alloys have also increased significantly in the international markets. In response to the international trends, attention to Mg production and its consumption has also grown in Iran. In the present paper different technologies of Mg production has been briefly introduced and local opportunities in Mg production are summarized and elaborated. Despite the existence of important opportunities in local Mg production, including easy access to low cost and clean energy, raw material and workforce, Mg production features high potential important threats. Different threats to local Mg production including limitation in access to appropriate raw material and access to large working capital are further discussed in this paper. At the end, amongst investigating the history of Mg production, supply and demand in Iran, main structural and metallurgical applications of Mg in local industries are described. Technical and financial feasibility studies indicate that Iran has major advantages in production and consumption of Mg and this industrial sector will experience major growth in the future.

Keywords: Zinc, Biodegradable, Corrosion, Polarization, Immersion, Simulated body fluid.

Received: August 03, 2024

Accepted: April 28, 2025

■ ■

* *Corresponding Author:*

Saeed Farahany, PhD

Address: Department of Materials, Chemical and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Iran.

Tel: +98 (9129228225)

E-mail: saeedfarahany@gmail.com

بررسی ویژگی‌های خوردگی آلیاژ زیست تخریب پذیر Zn-1Mg-xCu در محلول شبیه سازی شده بدن

*سعید فراهانی^۱، الهام چراغعلی^۲، شکوفه برهان^۳

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، ایران.
 ۲- کارشناس، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، ایران.
 ۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، ایران.

چکیده

در این تحقیق آلیاژهای جدید پایه روی با ترکیب ۱٪ وزنی منیزیم و درصدهای متفاوت مس (Zn-1Mg-xCu) به روش ریخته‌گری تولید شده و از نظر خواص خوردگی و مشخصه‌های ریزساختاری مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در سل مخصوص حاوی محلول شبیه ساز بدن انجام شد و دانسیته جریان خوردگی (icorr) و پتانسیل خوردگی (Ecorr) محاسبه گردید. همچنین آزمون غوطه‌وری در درون محلول شبیه ساز بدن برای مدت زمان ۲۴ و ۱۶۸ ساعت انجام شد و تغییرات وزن نمونه و pH محلول اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که دانسیته جریان خوردگی با افزودن مس به آلیاژ دوتایی Zn-1Mg افزایش مییابد. بیشترین مقدار دانسیته جریان خوردگی به میزان ۱۲/۸۷ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع برای آلیاژ Zn-1Mg-4Cu بدست آمد. پتانسیل خوردگی با افزودن مس در تمامی مقادیر افزایش چشمگیری نشان نداد. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش مس، مقاومت به خوردگی کاهش یافت. بیشترین مقاومت مربوط به آلیاژ Zn-1Mg-1Cu بود. با افزایش مقدار مس، کسر حجمی فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu بیشتر شده است در نتیجه نسبت سطح کاند به آند کاهش یافته و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. تغییری در وزن نمونه‌ها و نیز pH محلول شبیه ساز بدن پس از گذشت ۲۴ ساعت مشاهده نشد. بیشترین میزان کاهش وزن به میزان ۱۰۳/۹ میلی گرم و افزایش pH به ۷/۸ مربوط به آلیاژ Zn-1Mg-4Cu پس از گذشت ۱۶۸ ساعت بود. این تغییرات در خواص خوردگی آلیاژ سه تایی Zn-1Mg-xCu می‌تواند بدلیل تشکیل زوج گالوانیکی بین زمینه دندریتی غنی از روی و فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu باشد.

واژه‌های کلیدی: روی، زیست تخریب‌پذیر، خوردگی، پلاریزاسیون، غوطه‌وری، محلول شبیه سازی شده بدن.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۳ | پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۸

۱. مقدمه

تخریب پذیر عموماً برای ساخت استنت‌های قلبی عروقی و ساخت فیکساتورهای استخوانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳،۴]. فلزات تخریب پذیر یکپارچگی مکانیکی خود را تا مرحله بهبودی بافت حفظ می‌کنند و پس از انجام ماموریت خود بتدریج و بدون ضرر در داخل بدن حل شده و از بدن دفع می‌شوند. در دهه گذشته، آهن و منیزیم خالص و آلیاژی به‌عنوان فلزات تخریب‌پذیر برای کاربردهای پزشکی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، میزان خوردگی برای آهن و آلیاژهای آن کمتر از نیازهای بالینی است و مشکلات مشابهی را که در مورد ایمپلنت‌های دائمی مشاهده می‌شود را تولید می‌کند [۵]. از طرفی منیزیم و آلیاژهای آن با توجه به دارا بودن دانسیته پائین (۱/۷۴ گرم بر سانتی متر مکعب) و مدول یانگ ۴۱ گیگاپاسکال، شرایط نزدیک به استخوان طبیعی

مواد بیولوژیکی فلزی سنتی با مقاومت در برابر خوردگی بالا، مانند آلیاژهای تیتانیوم، فولادهای ضدزنگ، آلیاژهای کبالت - کروم و تانتالم به‌عنوان ایمپلنت دائمی در بیماران استفاده می‌شوند [۱]. با این حال، در اغلب موارد، عملکرد ایمپلنت‌ها موقتی بوده و پس از بازبایی کامل عضو تحت درمان، کاربرد خاصی ندارند. همچنین، حضور دائمی ایمپلنت باعث اثرات مضر مثل التهاب و نیز آزاد شدن یون‌های فلزی و در نهایت شکستگی ایمپلنت می‌شود. در چنین شرایطی عمل جراحی دیگری برای خارج کردن ایمپلنت الزامی است که سلامت بیمار را به خطر انداخته و هزینه اضافی‌ای را به فرایند درمان تحمیل می‌کند [۲]. از اینرو فلزات تخریب پذیر بعنوان روش جایگزینی برای حل این مشکلات معرفی شدند. فلزات زیست

* نویسنده مسئول:
 دکتر سعید فراهانی

نشانی: بوئین زهرا، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر.
 تلفن: (۰۹۱۲۹۲۲۸۲۲۵) ۹۸+

پست الکترونیکی: saeedfarahany@gmail.com

۲. مواد و روش تحقیق

برای تولید آلیاژ Zn-1Mg-xCu از روی، منیزیم و مس خالص (۹۹/۸٪) بعنوان مواد اولیه آلیاژسازی استفاده شد. پس از ذوب شمش روی در داخل کوره مقاومتی، ابتدا تکه‌های وزن شده منیزیم برای تولید مذاب Zn-1Mg اضافه شد. برای همگن کردن آلیاژ، مذاب بصورت دستی با استفاده از همزن گرافیتی بمدت ۳۰ ثانیه همزده شد و برای ۵ دقیقه به داخل کوره برگردانده شد. سپس بوته از کوره خارج و مقادیر وزن شده‌ای از مس خالص برای تولید آلیاژهایی با ۱ تا ۴ درصد وزنی مس به مذاب اضافه گردید و مجدداً بمدت ۳۰ ثانیه بصورت دستی هم زده شد. بوته مجدداً در داخل کوره قرار گرفت. پس از تمیز کردن سطح مذاب، مذاب در داخل قالب فلزی ریخته شد. پس از انجماد آلیاژ، قطعاتی به ابعاد $10 \times 10 \times 10$ میلی متر به وسیله وایرکات تهیه گردید و مانع سرد شد (شکل ۱) تا آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گردد. نمونه‌ها بوسیله کاغذ سنباده تا شماره ۱۰۰۰ سنباده زده شدند. پس از آماده سازی، نمونه‌ها در سل مخصوص حاوی محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) قرار داده شدند. آزمایش به کمک دستگاه پتانسواستات PARSTAT 2273 با استفاده از الکتروود مرجع کالومل اشباع و الکتروود کمکی پلاتینی در محدوده فرکانس برای امپدانس بین ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz و پتانسیل مدار باز در موج سینوسی، ۱۰ mv در دمای 25 ± 1 درجه سانتیگراد انجام شد. منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده توسط نرم افزار رسم گردید و به کمک آن چگالی جریان و نرخ خوردگی محاسبه گردید. بمنظور انجام آزمایش غوطه وری، نمونه‌ها ابتدا به کمک اتانول ۹۶٪ و آب مقطر شستشو و خشک شدند و سپس توسط ترازوی چهار رقم اعشار توزین شدند و وزن اولیه آنها ثبت شد. سپس نمونه‌ها برای ۲۴ و ۱۶۸ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد در درون محلول شبیه ساز بدن قرار داده شدند. پس از مدت زمان مشخص نمونه‌ها از درون محلول خارج شده و پس از حذف محصولات خوردگی مجدداً توزین گردیدند و مقادیر کاهش وزن و pH محلول محاسبه گردیدند. بمنظور بررسی ریزساختار، نمونه‌ها سنباده زده شده و پولیش شدند. سطح نمونه‌ها بوسیله محلول هیدرولیک اسید اچ گردید. برای مشاهده ریزساختار و آنالیز فازها، از میکروسکوپ نوری و الکترونی (VEGA TESCAN) که مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بود، استفاده شد.



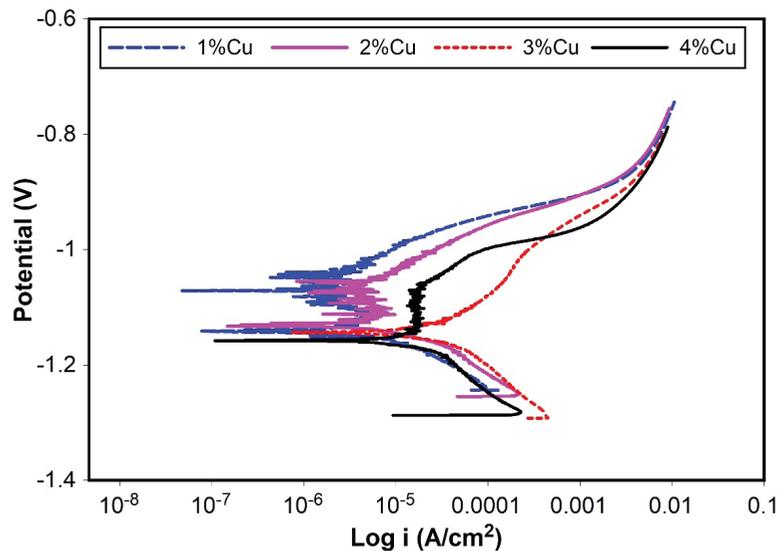
شکل ۱. نمونه‌های مانع شده جهت آزمون پلاریزاسیون.

و استحکامی قابل قبولی دارند [۶]. هرچند میزان خوردگی بیش از حد همراه با تولید گاز هیدروژن و نیز افزایش pH باعث می‌شود تا اجزای منیزیمی یکپارچگی مکانیکی خود را قبل از بهبود کامل بافت از دست بدهند [۷]. با توجه به مشکلاتی که برای آهن، منیزیم وجود دارد، فلز روی نرخ خوردگی ما بین این دو فلز زیستی را داراست و در نتیجه آلیاژهای روی به عنوان نسل جدیدی از فلزات زیست تخریب پذیر پیشنهاد شده‌اند [۸-۱۰]. روی و آلیاژهای آن پتانسیل الکتروشیمیایی بالاتری (۷۶۲- ولت) دارند و علاوه بر این، روی به طور کلی به عنوان یک عنصر ضروری برای انسان در نظر گرفته می‌شود که نقش مهمی در متابولیسم بدن انسان دارد [۱۱]. با این حال، مطالعات اولیه نشان داد که روی خالص، خواص مکانیکی و سختی نسبتاً پایینی دارد (استحکام کششی روی خالص ریخته گری شده تنها ۳۰ مگاپاسکال و ازدیاد طول ۰/۲۵٪ است) که ممکن است برای اجزای کاشتنی کافی نباشد.

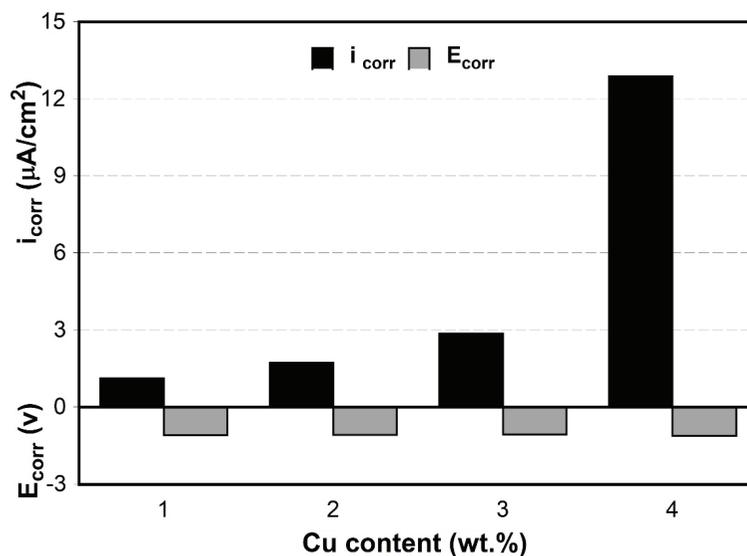
توسعه آلیاژهای روی با استحکام بالا و سختی کافی و گسترش کارایی آن به‌عنوان یک کاشت زیست‌تخریب‌پذیر از مهم‌ترین اهداف محققین در این حوزه است. یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود خواص مکانیکی، افزودن عناصر آلیاژی به زمینه فلز روی خالص است. پژوهشگران به‌منظور بهبود خواص مکانیکی، اصلاح ترکیب شیمیایی آلیاژهای روی و ریزساختار آنها توسعه داده‌اند [۱۲]. بهمین منظور سیستم‌های آلیاژی متفاوتی از روی مانند Zn-Zr [۱۳]، Zn-Li [۱۴]، Zn-Ti [۱۵]، Zn-Mg [۱۶، ۱۷]، Zn-Ag [۱۸]، Zn-Ca، Zn-Sr، Zn-Cu، Zn-Mn [۱۹] ساخته شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

هرچند که افزودن عناصر متفاوت و تشکیل آلیاژهای روی، موجب ایجاد فازهای جدید در ساختار می‌شود که علاوه بر اینکه بر خواص مکانیکی تأثیرگذار هستند، خواص خوردگی و زیست‌تخریب‌پذیری را نیز تحت‌تأثیر قرار می‌دهند. نشان‌داده شده است که استحکام کششی نهایی و درصد ازدیاد طول آلیاژ Zn-0.2Ti به میزان ۲۳۱ مگا پاسکال و ۵۵٪ بهبود می‌یابد، هرچند که مقاومت خوردگی آلیاژ دچار کاهش می‌شود [۱۵]. کاروالیو و همکارانش [۲۰] آلیاژ Zn-42Mg-4Ca را تولید کردند که مدول الاستیک و سختی مناسبی داشت، اما نرخ خوردگی این آلیاژ بسیار بالا بود. ژانگ و همکارانش [۲۱] گزارش کردند که مس موجب افزایش قابل‌توجهی در خواص مکانیکی آلیاژ Zn-0.5Cu-xFe می‌شود. آلیاژ Zn-0.5Al-0.5Mg با خواص مکانیکی مناسب، نرخ خوردگی پایین، زیست‌سازگاری خوب به عنوان یک ماده ایمپلنت زیست‌تخریب‌پذیر مناسب شناخته شده است [۲۲]. بخششی راد و همکارانش [۲۳] گزارش کردند که افزودن بیسموت به آلیاژ Zn-Al-Mg موجب افزایش نرخ خوردگی می‌شود. با توجه پیشینه تحقیق، اطلاعاتی در خصوص زیست تخریب پذیری آلیاژهای سه تایی Zn-Mg-Cu گزارش نشده است. لذا هدف از این پژوهش ساخت آلیاژ جدید Zn-1Mg-xCu و بررسی رفتار خوردگی آن به روشهای پلاریزاسیون و غوطه وری می‌باشد.

1. Simulated body fluid



(الف)



(ب)

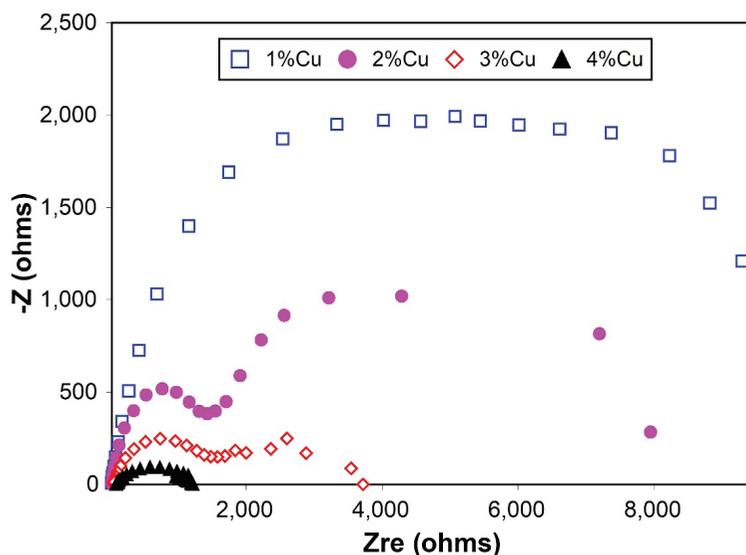
شکل ۲. (الف) منحنی پلاریزاسیون آلیاژ Zn-1Mg حاوی مقادیر مختلف مس. (ب) تغییرات دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آلیاژ Zn-1Mg بر اساس درصدهای مختلف مس.

منحنی‌های پلاریزاسیون در شکل ۲-ب نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن مقادیر مختلف مس به آلیاژ دوتایی Zn-1Mg، دانسیته جریان خوردگی افزایش یافته است. دانسیته جریان خوردگی برای آلیاژ Zn-1Mg-1Cu، ۱/۱۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع بود که با افزایش میزان مس تا ۲٪، به ۱/۷۳۹ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع افزایش یافت. همچنین با افزایش مس به ۳٪، دانسیته جریان خوردگی به ۲/۸۶۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسید و در نهایت در آلیاژ Zn-1Mg-4Cu، به شدت افزایش یافته و به ۱۲/۸۷ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسید. نتایج مشابهی در خصوص افزایش جریان خوردگی با افزایش غلظت مس

۳. نتایج و بحث

آزمون پلاریزاسیون

شکل ۲-الف منحنی پلاریزاسیون آلیاژهای Zn-1Mg با درصدهای مختلف مس را نشان می‌دهد. نمودار دارای یک منحنی آندی است که نمایش دهنده واکنش‌های اکسیداسیون و یک نمودار کاتدی که معرف واکنش‌های کاهش است. با در نظر گرفتن نقطه تلاقی مماس‌های شاخه آندی و کاتدی، جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) را می‌توان بدست می‌آورد که نرم افزار مورد استفاده قابلیت استخراج این دو پارامتر را دارا بود. نتایج استخراج شده از



شکل ۳. منحنی نایکوئیست آلیاژ Zn-1Mg حاوی مقادیر مختلف مس.

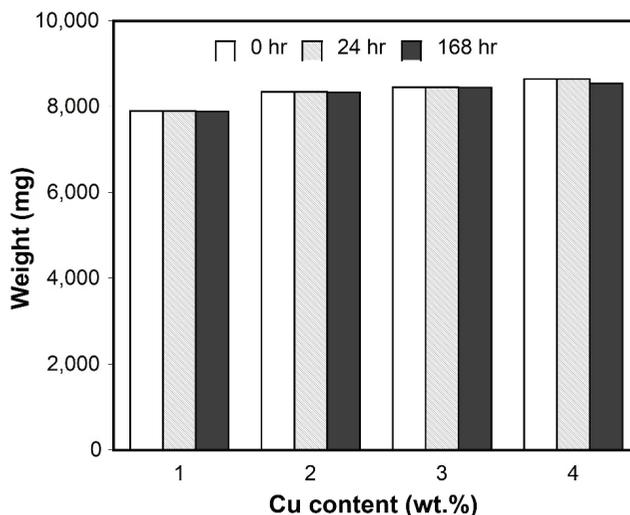
کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژهاست. بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به آلیاژ Zn-1Mg-1Cu بوده و آلیاژ Zn-1Mg-4Cu کمترین مقاومت خوردگی را نشان می‌دهد. نتایج منحنی نایکوئیست انطباق خوبی با نتایج پلاریزاسیون (شکل ۲-ب) دارد.

آزمون غوطه‌وری

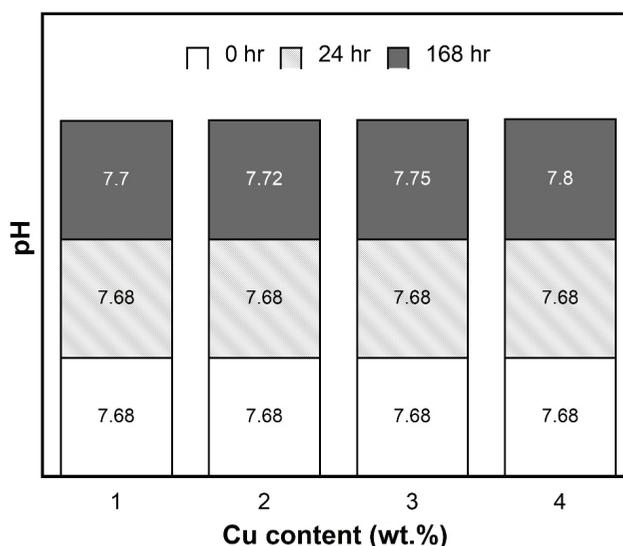
شکل ۴-الف تغییرات وزن نمونه‌ها در محلول شبیه ساز بدن پس از گذشت ۲۴ و ۱۶۸ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۲۴ ساعت، وزن نمونه‌ها تغییری نکرده و ثابت است. پس از گذشت ۱۶۸ ساعت، وزن نمونه Zn-1Mg-1Cu از ۷۸۸۸/۲ میلی گرم کاهش یافت. همچنین برای آلیاژ Zn-1Mg-2Cu از ۸۳۴۲/۵ میلی گرم به ۸۳۳۳/۱ میلی گرم کاهش یافت. برای آلیاژ Zn-1Mg-3Cu کاهش وزنی در حدود ۸/۲ میلی گرم مشاهده شد. بیشترین کاهش وزن پس از گذشت ۱۶۸ ساعت، برای نمونه Zn-1Mg-4Cu به میزان ۱۰۳/۹ میلی گرم اندازه گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که پس از گذشت ۲۴ ساعت، وزن نمونه‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن تغییر معناداری نداشته و ثابت باقی مانده است. این امر می‌تواند به دلیل عدم وقوع واکنش‌های خوردگی قابل توجه در مراحل اولیه باشد. آلیاژهای پایه روی در شرایط اولیه تماس با محیط‌های خورنده، معمولاً در برابر خوردگی مقاومت نشان می‌دهند. اما پس از گذشت ۱۶۸ ساعت، کاهش وزن قابل توجهی برای آلیاژ Zn-1Mg-4Cu به میزان ۱۰۳/۹ میلی‌گرم مشاهده شد که به وضوح نشان‌دهنده حساسیت بالای این آلیاژ به خوردگی در مدت زمان طولانی‌تر است. افزایش غلظت مس در آلیاژهای روی می‌تواند منجر به تسریع فرآیند خوردگی شود و در نتیجه، کاهش

در آلیاژهای دوتایی روی - مس گزارش شده است [۱۹]. همچنین تانگ و همکارانش [۲۴] گزارش کردند که با افزایش غلظت مس، نرخ خوردگی آلیاژهای روی-مس به طور کلی نسبت به روی خالص افزایش می‌یابد. تحقیقی که اخیراً بر روی خواص خوردگی آلیاژهای Zn-1Mg-xCu ($x=0.5, 1, 1.5, 2$) در محلول هانک انجام شده است نشان داد که با افزودن مس به آلیاژ دوتایی Zn-1Mg، هم دانسیته جریان و هم نرخ خوردگی افزایش می‌یابد [۲۵]. گزارش شده است که دانسیته جریان خوردگی برای آلیاژ دوتایی Zn-1Mg بدون مس ۰/۱۱۸ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است که با افزودن ۰/۵ درصد مس به ۰/۱۶۴ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است. همچنین با افزایش مقدار مس به ۲٪ وزنی، دانسیته جریان خوردگی شدت افزایش یافته و بمقدار ۹/۵۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است که تطابق خوبی با نتایج بدست آمده در این تحقیق دارد.

تأثیر افزودن مس بر پتانسیل خوردگی آلیاژهای مورد بررسی، روندی افزایشی را نشان می‌دهد. پتانسیل خوردگی برای آلیاژ Zn-1Mg-1Cu، ۱/۰۹۲- ولت بود که برای آلیاژهای Zn-1Mg-2Cu و Zn-1Mg-3Cu، مقدار ناچیزی کاهش یافت و به ترتیب به ۱/۰۸۶- و ۱/۰۷۲- ولت رسید. بیشترین پتانسیل خوردگی برای آلیاژ Zn-1Mg-4Cu به میزان ۱/۱۲- ولت بدست آمد. این نتایج همراستا با مطالعه ایست که نشان می‌دهد با افزودن مس به آلیاژ Zn-1Mg، پتانسیل خوردگی در محلول هانک افزایش می‌یابد [۲۵]. شکل ۳ منحنی نایکوئیست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای آلیاژهای Zn-1Mg، حاوی مقادیر مختلف مس را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود منحنی نایکوئیست از نیمدایره‌هایی تشکیل شده اند که قطر آنها بیانگر مقاومت مدار است. می‌توان دید که با افزایش مس، قطر نیمدایره‌ها



(الف)



(ب)

شکل ۴. تاثیر افزودن مقادیر متفاوت مس به آلیاژهای Zn-1Mg بر روی (الف) وزن نمونه‌ها و (ب) تغییرات pH در محلول شبیه ساز بدن برای مدت ۲۴ و ۱۶۸ ساعت.

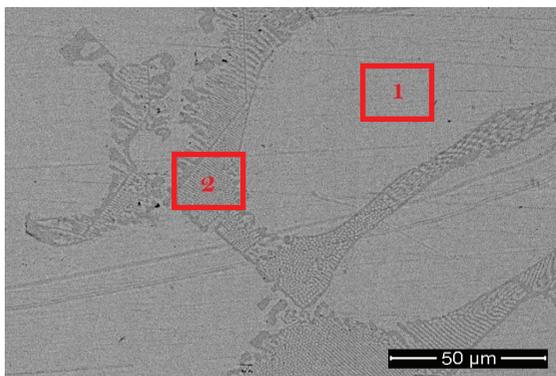
در آلیاژها، pH محلول به تدریج افزایش می‌یابد. این تغییرات می‌تواند ناشی از تشکیل هیدروکسیدهای فلزی مانند $Zn(OH)_2$ و $Mg(OH)_2$ باشد که در سطح آلیاژها ایجاد می‌شود و منجر به افزایش غلظت یون‌های OH^- در محلول می‌گردد. افزایش غلظت هیدروکسیدها می‌تواند به تغییرات pH منجر شود. این یافته‌ها نشان‌دهنده اهمیت بررسی رفتار شیمیایی آلیاژها در محیط‌های زیستی هستند و همچنین بر لزوم توجه به اثرات بلندمدت تماس با محیط‌های خورنده تأکید می‌کنند.

بررسی ریزساختار

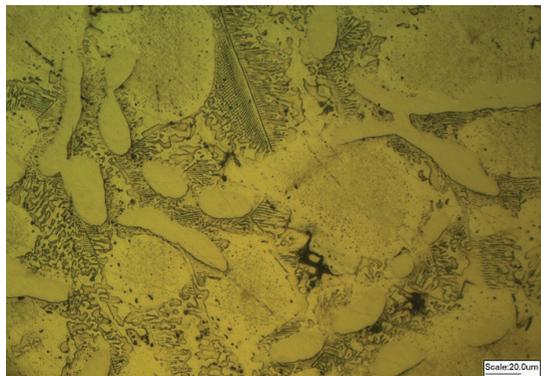
شکل ۵-الف ریزساختار انجمادی آلیاژ Zn-1Mg-1Cu را نشان

وزن بیشتری را به همراه داشته باشد. به طور کلی، این نتایج تأکید بر این نکته دارند که ترکیب آلیاژ و زمان تماس با محیط می‌تواند تأثیرات قابل توجهی بر رفتار خوردگی داشته باشد.

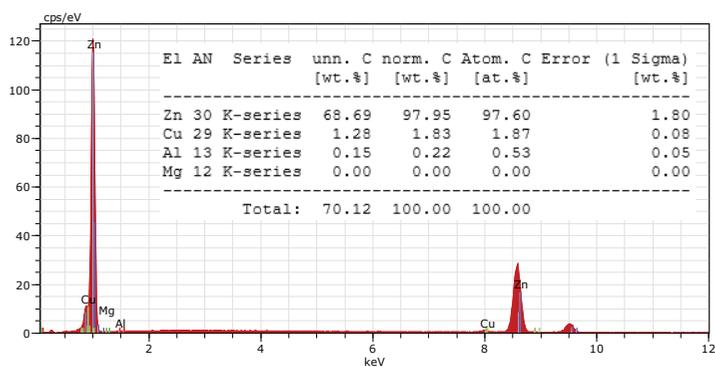
شکل ۴-ب نتایج اندازه گیری تغییرات pH محلول شبیه ساز بدن پس از غوطه وری نمونه‌ها بمدت ۲۴ و ۱۶۸ ساعت را نشان میدهد. تغییراتی در pH نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ دیده نمی‌شود. هرچند که pH نمونه‌ها پس از گذشت ۱۶۸ ساعت تغییر ناچیزی را نشان میدهد. pH محلول با اندکی افزایش به مقدار ۷/۷، ۷/۲، ۷/۵ و ۷/۸ بترتیب پس از افزودن ۱، ۲، ۳، ۴٪ می‌رسد. همانطور که مشاهده می‌شود، در ابتدا هیچ تغییر معناداری در pH محلول وجود ندارد، اما پس از گذشت ۱۶۸ ساعت، با افزایش غلظت مس



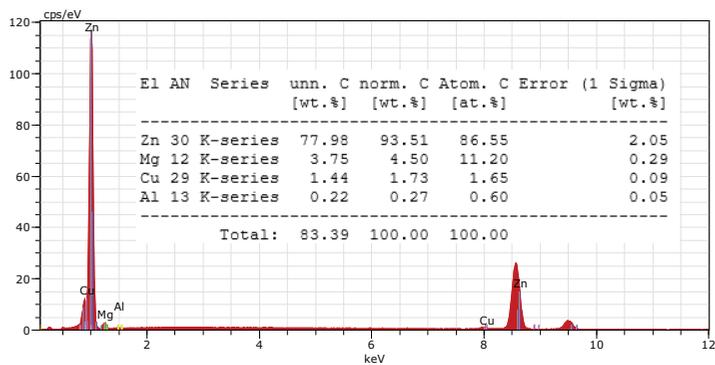
(ب)



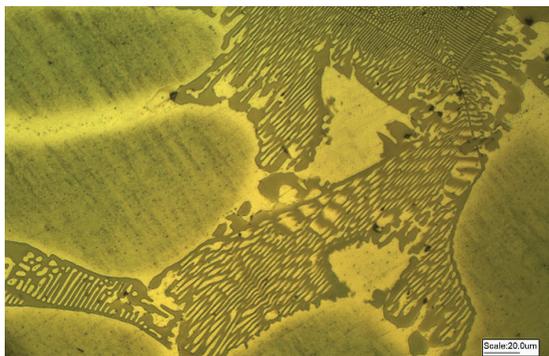
(الف)



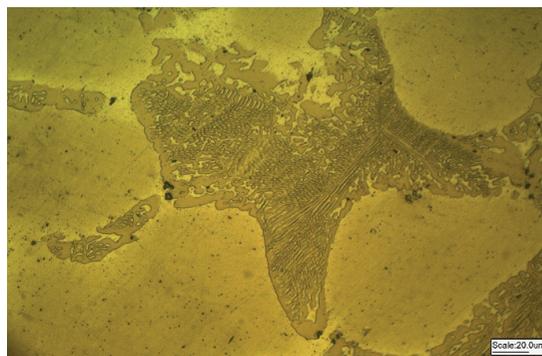
(ج)



(د)



(و)



(ه)

شکل ۵. (الف) ریزساختار آلیاژ Zn-1Mg-1Cu، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از آلیاژ، (ج) آنالیز شیمیایی منطقه ۱، (د) آنالیز شیمیایی منطقه ۲، (ه) ریزساختار آلیاژ Zn-1Mg-3Cu و (و) ریزساختار آلیاژ Zn-1Mg-4Cu

افزایش درصد وزنی مس در آلیاژ دوتایی Zn-1Mg از ۱ به ۴ درصد منجر به افزایش کسر حجمی فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu به عنوان آند گردید؛ لذا نسبت سطح کاتد به آند کاهش و در نتیجه، دانسیته جریان خوردگی افزایش یافت که این امر تأثیر مخربی بر رفتار خوردگی آلیاژ سه‌تایی Zn-1Mg-xCu داشت. بیشترین دانسیته جریان برای آلیاژ Zn-1Mg-4Cu به میزان ۱۲/۸۷ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش مس، مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. بیشترین مقاومت مربوط به آلیاژ Zn-1Mg-1Cu بود. تغییر در وزن نمونه‌ها پس از قرار گرفتن به مدت ۲۴ در محلول شبیه‌ساز بدن مشاهده نشد. بیشترین میزان کاهش وزن مربوط به آلیاژ Zn-1Mg-4Cu به میزان ۱۰۳/۹ میلی‌گرم پس از گذشت ۱۶۸ ساعت بود. همچنین pH محلول شبیه‌ساز بدن پس از گذشت ۲۴ ساعت تغییری نشان نداد و در مقدار ۷/۶۸ ثابت ماند. هرچند پس از گذشت ۱۶۸ ساعت به میزان ناچیزی افزایش یافت و به ۷/۸ در آلیاژ Zn-1Mg-4Cu رسید.

References

- [1] C. Shen, X. Liu, B. Fan, P. Lan, F. Zhou, X. Li, H. Wang, X. Xiao, L. Li, S. Zhao, Z. Guo, Z. Pu, Y. Zheng, Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2Mg alloy for biodegradable implants, *RSC Adv* 6 (2016) 86410-86419. <https://doi.org/10.1039/C6RA14300H>.
- [2] Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte, Biodegradable metals, *Materials Science and Engineering R: Reports* 77 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>.
- [3] J. Venezuela, M.S. Dargusch, The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review, *Acta Biomater* 87 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>.
- [4] J. Zhang, Z. Shang, Y. Jiang, K. Zhang, X. Li, M. Ma, Y. Li, B. Ma, Biodegradable metals for bone fracture repair in animal models: A systematic review, *Regen Biomater* 8 (2021). <https://doi.org/10.1093/rb/rbaa047>.
- [5] J. Kubásek, D. Vojtěch, E. Jablonská, I. Pospíšilová, J. Lipov, T. Ruml, Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys, *Materials Science and Engineering C* 58 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.015>.
- [6] J.L. Wang, J.K. Xu, C. Hopkins, D.H.K. Chow, L. Qin, Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives, *Advanced Science* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.201902443>.
- [7] C.F. Dunne, G.K. Levy, O. Hakimi, E. Aghion, B. Twomey, K.T. Stanton, Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings, *Surf Coat Technol* 289 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.045>.
- [8] C. Wang, H.T. Yang, X. Li, Y.F. Zheng, In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals, *J Mater Sci Technol* 32 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.06.003>.

میدهد. فاز دندریتی شکل و فاز بین دندریتی در ساختار مشاهده می‌شود. بمنظور تعیین نوع فازها و ترکیب شیمیایی آنها، آلیاژ Zn-1Mg-2Cu بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵-ب). آنالیز شیمیایی منطقه دندریتی (ناحیه ۱) و بین دندریتی (ناحیه ۲) که در شکل ۵-ب نشان داده شده بترتیب در شکلهای ۵-ج و ۵-د آمده است. همانطور که از آنالیز مشخص است، فاز دندریتی همان فاز اصلی یا α -Zn و فاز بین دندریتی که ساختار لایه‌ای دارد، فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu است. شکلهای ۵-ه و ۵-و ریزساختار آلیاژهای Zn-1Mg-3Cu و Zn-1Mg-4Cu را بترتیب نشان می‌دهد. از نظر الکتروشیمیایی، صرف نظر از فازهای شناسایی شده، حداقل یک زوج گالوانیکی بین زمینه دندریتی غنی از روی و مخلوط یوتکتیک Zn/Mg-Cu تشکیل می‌شود. می‌توان انتظار داشت که فاز دندریتی غنی از روی نسبت به فاز یوتکتیکی پتانسیل نجیب‌تری دارد. از دیدگاه متالورژی، با افزایش درصد مس در آلیاژ، کسر حجمی یوتکتیک نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه، مناطق غنی از روی (مناطق نجیب‌تر) به همان میزان کاهش می‌یابد. همانطور که دیده می‌شود با افزایش مقدار مس، کسر حجمی فاز یوتکتیکی نیز بیشتر شده است. این تغییرات ریزساختاری آلیاژها به دلیل تأثیر مستقیم مس بر فرآیند انجماد و تشکیل فازهای مختلف است. این افزایش کسر حجمی فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu بخوبی از مقایسه شکلهای ۵-الف و ۵-و قابل تشخیص است. ویدا و همکارانش [۲۶] گزارش کردند که در سیستم روی-منیزیم، با افزایش منیزیم، کسر حجمی فازهای یوتکتیکی $Zn_{11}Mg_2$ و Zn_2Mg افزایش می‌یابد که بر روی خواص خوردگی آلیاژ تأثیرگذارند. از منظر الکتروشیمیایی، تشکیل یک زوج گالوانیکی بین زمینه دندریتی غنی از روی و فاز یوتکتیکی Zn/Mg-Cu، به طور طبیعی منجر به ایجاد یک پتانسیل نجیب‌تر برای فاز دندریتی می‌شود. این امر می‌تواند به عنوان یک عامل کلیدی در نرخ خوردگی آلیاژهای Zn-Mg-Cu در نظر گرفته شود. با افزایش کسر حجمی فاز یوتکتیکی، نسبت سطح کاتد به آند کاهش یافته و بدین ترتیب نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. این مکانیسم یعنی گسترش فازهای یوتکتیکی به عنوان دلیل اصلی خوردگی گالوانیکی در آلیاژ ریخته‌گری Zn-Mg گزارش شده است [۲۷]. افزودن عناصر آلیاژی می‌تواند مکانیسم خوردگی در آلیاژهای روی را تنظیم کند [۲۸]. رفتار خوردگی روی و آلیاژهای آن معمولاً با اندازه، توزیع و کسر حجمی فازهای ثانویه مرتبط است که در طول زیست تخریب پذیری در محیط‌های خورنده به عنوان مکانهای آندی عمل می‌کنند. بنابراین، بررسی‌های دقیق‌تر در مورد تأثیر ترکیب شیمیایی بر رفتار خوردگی آلیاژهای روی می‌تواند به توسعه آلیاژهای مقاوم‌تر در برابر خوردگی کمک کند و زمینه‌ساز طراحی مواد جدید با ویژگی‌های بهینه باشد.

۴. نتیجه‌گیری

باتوجه به نتایج مربوط آزمون پلاریزاسیون، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، غوطه‌وری و مشخصه‌های ریزساختاری که برای نمونه‌های آلیاژهای ریختگی Zn-1Mg-xCu به دست آمدند، می‌توان نتیجه‌گیری‌های زیر را ارائه کرد:

- [9] sayed A. Salahi, N. Hassanzadeh Nemati, Effect of surface-modified biodegradable Zinc-based alloys on their biological and corrosion properties in medical implants: A Review Article, *Clinical Excellence* 12 (2023) 30-50.
- [10] J. Rao, H. Gao, J. Sun, R. Yu, D. Zhao, Y. Ding, A Critical Review of Biodegradable Zinc Alloys toward Clinical Applications, *ACS Biomater Sci Eng* 0 (n.d.) null. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.4c00210>.
- [11] G.K. Levy, J. Goldman, E. Aghion, The prospects of zinc as a structural material for biodegradable implants—a review paper, *Metals (Basel)* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/met7100402>.
- [12] M. Sikora-Jasinska, E. Mostaed, A. Mostaed, R. Beanland, D. Mantovani, M. Vedani, Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn[sbnd] Ag alloys for degradable implant applications, *Materials Science and Engineering C* 77 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.023>.
- [13] M.W. Ghani Fahmi, A.F. Trinanda, R.Y. Pratiwi, S. Astutiningtyas, A. Zakuyuddin, The Effect of Zr Addition on Microstructures and Hardness Properties of Zn-Zr Alloys for Biodegradable Orthopaedic Implant Applications, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/833/1/012065>.
- [14] S. Zhu, C. Wu, G. Li, Y. Zheng, J.F. Nie, Microstructure, mechanical properties and creep behaviour of extruded Zn-xLi (x = 0.1, 0.3 and 0.4) alloys for biodegradable vascular stent applications, *Materials Science and Engineering: A* 777 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139082>.
- [15] K. Wang, X. Tong, J. Lin, A. Wei, Y. Li, M. Dargusch, C. Wen, Binary Zn-Ti alloys for orthopedic applications: Corrosion and degradation behaviors, friction and wear performance, and cytotoxicity, *J Mater Sci Technol* 74 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.031>.
- [16] R.J. Guillory, A.A. Oliver, E.K. Davis, E.J. Earley, J.W. Drelich, J. Goldman, Preclinical In Vivo Evaluation and Screening of Zinc-Based Degradable Metals for Endovascular Stents, *JOM* 71 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03371-5>.
- [17] H. Jin, S. Zhao, R. Guillory, P.K. Bowen, Z. Yin, A. Griebel, J. Schaffer, E.J. Earley, J. Goldman, J.W. Drelich, Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (< 0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation, *Materials Science and Engineering C* 84 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.021>.
- [18] A.A. Oliver, R.J. Guillory, K.L. Flom, L.M. Morath, T.M. Kolesar, E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J.W. Drelich, J. Goldman, Analysis of Vascular Inflammation against Bioresorbable Zn-Ag-Based Alloys, *ACS Appl Bio Mater* 3 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00740>.
- [19] H. Yang, B. Jia, Z. Zhang, X. Qu, G. Li, W. Lin, D. Zhu, K. Dai, Y. Zheng, Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications, *Nat Commun* 11 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>.
- [20] J.A. Carvalho, M.T. Fernandes, A.A. Ribeiro, J.A. Castro, In-Vitro Evaluation of Zn-42Mg-4Ca Alloy Fabricated by Powder Metallurgy as a Biodegradable Biomaterial, *International Journal of Development Research* 11 (2021).
- [21] W. Zhang, P. Li, G. Shen, X. Mo, C. Zhou, D. Alexander, F. Rupp, J. Geis-Gerstorfer, H. Zhang, G. Wan, Appropriately adapted properties of hot-extruded Zn-0.5Cu-xFe alloys aimed for biodegradable guided bone regeneration membrane application, *Bioact Mater* 6 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.09.019>.
- [22] H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, H.T. Low, M. Kasiri-Asgarani, S. Farahany, E. Akbari, M.H. Cho, Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy: Mechanical properties, corrosion behavior, cytotoxicity and antibacterial activities, *Materials Science and Engineering C* 73 (2017) 215-219. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.138>.
- [23] H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, H.T. Low, M.H. Cho, M. Kasiri-Asgarani, S. Farahany, A. Mostafa, M. Medraj, Thermal characteristics, mechanical properties, in vitro degradation and cytotoxicity of novel biodegradable Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-xBi alloys, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 30 (2017) 201-211. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0534-2>.
- [24] Z. Tang, J. Niu, H. Huang, H. Zhang, J. Pei, J. Ou, G. Yuan, Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications, *J Mech Behav Biomed Mater* 72 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.05.013>.
- [25] J. Sun, J. Chen, Y. Shen, M.A. Siddiqui, W. Wang, S.K. Kolawole, Z. Shi, X. Su, Effects of Cu Content on the Corrosion Behavior, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Antibacterial Performance of Zn-1Mg-xCu Alloys, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 220 (2023). <https://doi.org/10.1002/pssa.202300606>.
- [26] T.A. Vida, E.S. Freitas, N. Cheung, A. Garcia, W.R. Osório, Electrochemical corrosion behavior of as-cast Zn-rich Zn-Mg alloys in a 0.06M NaCl solution, *Int J Electrochem Sci* 12 (2017). <https://doi.org/10.20964/2017.06.37>.
- [27] H. Gong, K. Wang, R. Strich, J.G. Zhou, In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 103 (2015). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33341>.
- [28] X. Zhuo, Y. Wu, J. Ju, H. Liu, J. Jiang, Z. Hu, J. Bai, F. Xue, Recent progress of novel biodegradable zinc alloys: from the perspective of strengthening and toughening, *Journal of Materials Research and Technology* 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.004>.