



بررسی اثر فرآیند اصلاح سطحی ساچمه‌زنی و الکتروریسی پلی‌کاپرولاکتون بر خواص خوردگی بیوکامپوزیت HA-2.5%Mg

علی نگهبان خامنه¹، میلاد شمسی²، محمد صدیقی^{3*}

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

2- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

3- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

*تهران، صندوق پستی 16846-13114، Sedighi@iust.ac.ir

چکیده	اطلاعات مقاله:
بیوکامپوزیت‌های منیزیمی به دلیل خواص زیست‌سازگاری و زیست‌تجزیه‌پذیری به یکی از گزینه‌های بسیار مناسب در کاربردهای ایمپلنت‌های ارتوپدیک تبدیل شده‌اند. اما، نرخ خوردگی بالای منیزیم باعث تخریب سریع‌تر آن در محیط‌های خورنده می‌شود که این امر منجر به شکست زود هنگام ایمپلنت پیش از بهبود کافی استخوان می‌گردد. در همین راستا، نیاز است تا فرآیندهای اصلاح سطحی بر روی آن صورت گیرد تا مقاومت به خوردگی را بهبود بخشد. در این تحقیق، به بررسی تأثیر دو فرآیند اصلاح سطحی ساچمه‌زنی و الکتروریسی بر خواص خوردگی کامپوزیت منیزیم/هیدروکسی‌آپاتیت پرداخته شده است. فرآیند ساچمه‌زنی با استفاده از ساچمه‌های شیشه‌ای در شدت آلمن 0.3 mmN و با میزان پوشش 100 درصد بر روی کامپوزیت انجام شده است. فرآیند الکتروریسی نیز با استفاده از نانوالیاف از جنس پلی‌کاپرولاکتون (PCL) در ولتاژ 18 kV به مدت 30 دقیقه صورت گرفته است. آزمون‌های کشش- فشار روی نمونه کامپوزیت، پایش pH و کاهش وزن به روش غوطه‌وری روی نمونه‌های ساچمه‌زنی شده و پوشش‌دهی شده انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد الکتروریسی نرخ خوردگی منیزیم را در مدت زمان 1 روز و 7 روز به ترتیب به مقدار 75٪ و 40٪ کاهش داده است. ساچمه‌زنی نیز به همین ترتیب توانسته است نرخ خوردگی را به مقدار 35٪ و 20٪ کاهش دهد. الکتروریسی به دلیل سطح ویژه بالا جهت جذب کلسیم فسفات منجر به کاهش سطح تماس محلول خورنده شده و نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد. ساچمه‌زنی نیز به دلیل تسریع در ایجاد لایه غیرفعال می‌تواند خوردگی را به تأخیر بیندازد و در کوتاه‌مدت منجر به افزایش مقاومت خوردگی شود.	دریافت: 1402/06/24 پذیرش: 1402/08/13
	کلید واژگان بیوکامپوزیت منیزیمی، اصلاح سطح، پوشش‌دهی، ساچمه‌زنی، الکتروریسی

Investigating the effects of shot peening and Polycaprolactone (PCL) electrospinning surface treatments on the corrosion properties of Mg-2.5%HA biocomposite

Ali Negahban¹, Milad Shamsi¹, Mohammad Sedighi^{1*}

1-School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* P.O.B. 16846-13114, Tehran, Iran, Sedighi@iust.ac.ir

Keywords

Mg-based biocomposite,
Surface treatment,
Coating,
Shot peening,
Electrospinning

Abstract

Due to its biocompatibility and biodegradability, magnesium has become a very suitable candidate for orthopedic implant applications. However, its high corrosion rate leads to rapid deterioration in corrosive environments, resulting in premature failure of the implant before sufficient bone healing. In this regard, surface modifications are required to improve corrosion resistance. This research investigates the effect of two surface modifications, shot peening and electrospinning, on the corrosion properties of magnesium/hydroxyapatite composite. Shot peening was performed using glass beads at an Almen intensity of 0.3 mmN and with 100% coverage on the surface of the composite. Electrospinning was carried out using Polycaprolactone (PCL) nanofibers at 18 kV for 30 minutes. Tensile-compressive tests were performed on the composite specimens. Also, pH monitoring and weight loss tests were conducted on the shot peened and electrospun samples. The results show that electrospinning decreased the corrosion rate of magnesium by 75% and 40% after 1 day and 7 days of immersion, respectively. Shot peening also reduced the corrosion rate by 35% and 20%, respectively. Electrospinning reduced the corrosion rate by limiting the contact surface area between the corrosive solution and magnesium due to its high specific surface area for calcium-phosphate absorption. Shot peening, on the other hand, delayed the corrosion by accelerating the formation of a passive layer, leading to increased corrosion resistance in short periods.

Please cite this article using:

Negahban, A., Shamsi, M., Sedighi, M., "Investigating the effects of shot peening and Polycaprolactone (PCL) electrospinning surface treatments on the corrosion properties of Mg-2.5%HA biocomposite." In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 10, No. 3, pp. 2266-2272, 2024. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2023.2010600.1855>

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

1- مقدمه

ایمپلنت‌های زیست‌تجزیه‌پذیر با توجه به مزیت حذف جراحی ثانویه پس از بهبود یافت، در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران مختلف قرار گرفته‌اند. این ایمپلنت‌ها می‌توانند برای کاربردهای قلبی-عروقی و یا ارتوپدیک مورد توجه قرار گیرند. در کاربردهای ارتوپدیک که قابلیت تحمل بار مناسب از ماده مورد انتظار است، استحکام مناسب ایمپلنت علاوه بر زیست‌سازگاری اهمیت می‌یابد. ایمپلنت‌های پایه منیزیمی یکی از ایمپلنت‌های با پتانسیل بالا جهت این کاربردها معرفی شده‌اند. منیزیم یک فلز سبک با چگالی 1.734 g/cm^3 و مدول الاستیسیته 45 GPa می‌باشد [1] که در پوسته زمین و همینطور در دریا به وفور یافت می‌شود. این فلز با مدول الاستیسیته نزدیک خود به استخوان غشایی باعث کاهش اثر سپر تنش¹ می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد منیزیم می‌تواند در فرآیند استخوان‌زایی به عنوان محرک عمل نماید. همچنین، محصولات خوردگی آن مشکل‌ساز نبوده و می‌تواند توسط بدن جذب یا از آن دفع شود [2].

منیزیم خالص توانایی بالایی برای خوردگی دارد و به این دلیل به شکل آند فدا شونده کاربرد دارد [3]. این ماده بسیار حساس به میزان ناخالصی است و مقدار کم ناخالصی می‌تواند نرخ خوردگی آن را بسیار بالا ببرد. آلیاژسازی با عناصری همچون روی و کلسیم یا خالص‌سازی می‌تواند از مقدار تمایل این فلز به خوردگی بکاهد [4]. ضمناً، منیزیم خالص استحکام پایینی دارد و مناسب کاربردهای سازه‌ای نمی‌باشد. کامپوزیت‌های منیزیم با ذرات تقویت‌کننده سرامیکی همچون هیدروکسی‌آپاتیت با توجه به استحکام و زیست‌سازگاری مناسب توانسته‌اند جایگاه مناسبی در میان ایمپلنت‌های مورد تحقیق پیدا کنند [5]. هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ماده اصلی تشکیل‌دهنده استخوان می‌باشد [6]. محققان به بررسی فرآیندهای کامپوزیت‌سازی منیزیم با این ماده توسط روش متالورژی پودر یا ریخته‌گری هم‌زنی پرداخته‌اند و نتایج آن‌ها در موارد زیادی حاکی از ارتقاء خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی است [7].

فرآیندهای اصلاح سطح به منظور بهینه‌سازی خواص سطحی در مواد منیزیمی انجام می‌شود. در کاربردهای زیستی، اصلاح سطح می‌تواند با کنترل بیشتر انحلال یا محافظت باعث بهبود مقاومت به خوردگی آن شود. ضمناً، این اصلاحات سطحی می‌تواند باعث عملکرد تعاملی بهتر بین ایمپلنت و استخوان آسیب‌دیده شود. اصلاحات سطحی می‌تواند به شکل مکانیکی با اعمال بار و یا با افزودن ماده به عنوان پوشش صورت گیرد. فرآیند ساچمه‌زنی یکی از فرآیندهای متداول مکانیکی سطحی است که با ضربات ساچمه‌ها باعث تغییر میکروساختار و اعمال تنش پسماند فشاری در سطح می‌شود [8]. در اثر انرژی جنبشی بالای ساچمه‌ها، لایه تغییر شکل یافته پلاستیک روی سطح قطعه ایجاد می‌شود. لیو و همکاران [9] پس از ساچمه‌زنی آلیاژهای AZ31 و AZ91 توسط ساچمه‌های زیرکونیومی به قطر متوسط $400 \mu\text{m}$ به مدت 1 ساعت، متوجه افزایش مقاومت به خوردگی این دو آلیاژ در مدت زمان‌های غوطه‌وری پایین (24 ساعته) شدند. مطابق این تحقیق، ریزدانه شدن (تا ابعاد نانومتری) سطح منجر به پیدایش لایه غیرفعال و همینطور خوردگی میکرو-گالوانی میان دانه و مرز دانه را کاهش می‌دهد و در نتیجه مقاومت سطح به خوردگی افزایش می‌یابد. وو و همکاران [10] نیز پس از ساچمه‌زنی آلیاژ WE43 به مدت 15 دقیقه به نتایج مشابهی دست یافتند. به طوری که ساچمه‌زنی منجر به ریزدانه کردن سطح شده و در نتیجه چگالی

لایه غیرفعال هیدروکسید منیزیمی را افزایش داده است که در نتیجه نرخ خوردگی منیزیم در کوتاه‌مدت کاهش محسوسی یافته است. اما باقری فرد و همکاران [11] در تحقیقی متوجه شدند که در اثر افزایش چگالی آسیب در مرز دانه‌های سطح آلیاژ AZ31 پس از ساچمه‌زنی (ساچمه‌زنی شدید) و تجمع نایبایی‌ها و دوقلوبی‌ها، نرخ خوردگی گالوانی افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن کاهش یافته است.

فرآیندهای مختلفی برای پوشش‌دهی سرامیک، پلیمر و یا فلزات بر روی سطح منیزیم وجود دارد. الکتروریسی فرآیندی است که به طور عمومی برای ایجاد داربست‌های پلیمری با الیاف بافته نشده در کاربردهای دارورسانی و پانسمان‌بندی زخم کاربرد دارد [12]. این لایه داربستی می‌تواند روی سطح فلز پوشش‌دهی شود و باعث بهبود خواص شود. با توجه به نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بالای الیاف، این داربست می‌تواند سرعت جوانه‌زنی، رشد و تکثیر سلول‌های استخوانی و در نتیجه سرعت فرآیند بهبود شکستگی استخوان را افزایش دهد. در فرآیند الکتروریسی، محلول حاوی پلیمر به درون یک سرنگ سرتخت منتقل شده و در داخل یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا قرار می‌گیرد. در اثر میدان الکتریکی و نیروی فشاری ناشی از پمپ سرنگی، محلول از سرنگ خارج شده و حلال آن تبخیر می‌شود. در اثر کشیدگی زنجیره‌های پلیمری ناشی از میدان الکتریکی، نانوالیاف پلیمری بر روی سطح نمونه ایجاد می‌گردد. در کاربردهای زیستی منیزیم پس از انجام پیش اصلاح شیمیایی سطح، پوشش پلیمرهای زیست‌تجزیه‌پذیر به شکل الیاف مورد بررسی قرار گرفته است. ویسو و همکاران [13] یک آلیاژ اصلاح شده منیزیم با نانوالیاف پلی‌لاکتیک‌اسید² الکتروریسی شده ساختند. نتایج اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که پوشش از تصاعد هیدروژن جلوگیری می‌کند و در نتیجه باعث کاهش تمایل به انحلال در آلیاژ می‌شوند. رزک و همکاران [14] به معرفی پوشش الکتروریسی شده کامپوزیتی PCL/HA/Sim پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که پوشش مذکور خوردگی را به تأخیر می‌اندازد و سازگاری با استخوان را افزایش می‌دهد. بخششی‌راد و همکاران [15] لایه‌هایی از الیاف PCL/MgO-Ag را بر روی آلیاژ منیزیم نشاندهند. نتایج آن‌ها حاکی از مقاومت به خوردگی بیشتر در نمونه پوشش‌دهی شده نسبت به نمونه بدون پوشش و نمونه با پوشش Ta_2O_5 مگنترون اسپاتر شده است.

پلی‌کاپرولاکتون یک پلیمر زیست‌تجزیه‌پذیر و زیست‌سازگار است که به دلیل پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی مناسب، به شکل‌های متفاوتی در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است. PCL به دلیل قابلیت انحلال خوب، سازگار با فرآیندهای ترکیبی و امکان ترکیب آن با دیگر پلیمرها، یکی از گزینه‌های خوب برای الکتروریسی در کاربردهای پزشکی محسوب می‌شود [16]. در این مقاله، کامپوزیت منیزیم با تقویت‌کننده 5.2٪ هیدروکسی‌آپاتیت به روش ریخته‌گری هم‌زنی³ ساخته شده است. جهت کنترل نرخ خوردگی زیرلایه، اصلاح مکانیکی سطح توسط ساچمه‌زنی و نیز پوشش‌دهی الیاف PCL صورت گرفته است. در ادامه توسط آزمون خوردگی غوطه‌وری در محیط شبیه‌ساز SBF به ارزیابی اثر این فرآیندها پرداخته شده است.

² Ploy-lactic acid (PLA)³ Stir casting¹ Stress-shielding

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

منیزیم خالص به صورت شمش تهیه شده و ترکیب شیمیایی آن (Mg, 0.059% Al, 0.021% Si, 0.02% Mn, 0.015% Zn, 0.013% Fe) پودر هیدروکسی‌آپاتیت به شکل طبیعی از استخوان ران گاو فرآوری شده است. در این فرآیند از کوره با دمای 200 °C به مدت یک روز و 900 °C به مدت 2 ساعت جهت حذف قسمت‌های غیرمعدنی استخوان استفاده شده و از فرآیند کوبش داخل هاون و آسیاب برقی جهت ساخت پودر بهره‌گیری شده است. ساچمه‌ها با ترکیب (78% SiO₂, 17% B₂O₃, 5% Al₂O₃) با اندازه میانگین 400 μm جهت استفاده به عنوان ساچمه‌های فرآیند ساچمه‌زنی از شرکت Leach-China خریداری شده است. شکل 1 تصویری از ساچمه‌های شیشه‌ای مورد استفاده در این فرآیند را نشان می‌دهد. گرانول‌های PCL با وزن مولکولی 80 KDa به عنوان ماده اولیه فرآیند پوشش‌دهی الکترورسی از شرکت Sigma-UK تهیه شده است. سایر مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی و تولید شرکت Merck-Germany استفاده شده‌اند.

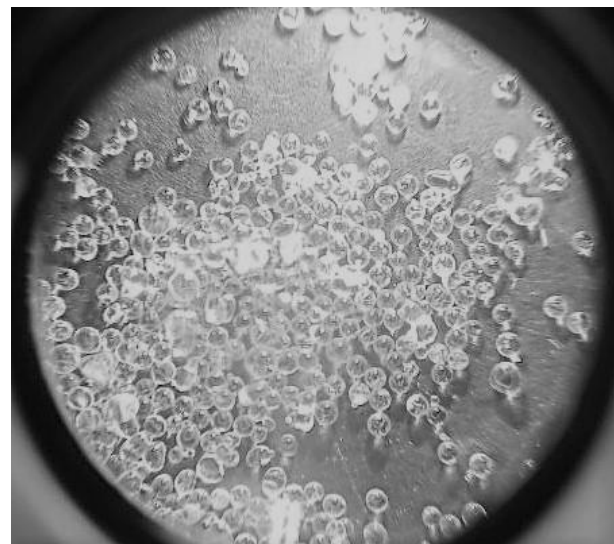


Fig. 1 Glass-beads used for shot peening

شکل 1 ساچمه‌های شیشه‌ای مورد استفاده در فرآیند ساچمه‌زنی

2-2- ساخت زیرلایه کامپوزیتی

از ریخته‌گری هم‌زنی برای تولید کامپوزیت با زمینه منیزیم خالص و ذرات تقویت‌کننده هیدروکسی‌آپاتیت استفاده شده است. درصد وزنی مورد استفاده برای فاز تقویت‌کننده با توجه به پژوهش‌های قبلی صورت گرفته 2.5٪ در نظر گرفته شده است [17], [18]. برای این فرآیند تکه‌های مناسب شمش منیزیم سوراخ‌کاری و پودر داخل آن جاگذاری شده است. ریخته‌گری داخل بوته فولاد ضدزنگ و تحت گاز آرگون با خلوص 99.9995٪ صورت گرفته است. از هم‌زنی مکانیکی در حالت مذاب توسط پره فولاد ضدزنگ و سپس هم‌زنی الکترومغناطیسی تا دمای انجماد برای توزیع HA داخل ماتریس منیزیمی استفاده شده است. خنک‌کاری کامپوزیت پس از رسیدن به دمای انجماد در هوا صورت گرفته است. به منظور حذف عیوب غیر قابل پرهیز ایجاد شده در نمونه ریخته‌گری و افزایش خواص مکانیکی دو مرحله اکستروژن با نسبت‌های 5:1 و 4:1 به ترتیب بر روی نمونه در دمای 350 °C انجام شده است. به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه ساخته شده، آزمون کشش و فشار بر اساس استاندارد ASTM-E8 [19] و ASTM-E9 [20] در

حالت شبه استاتیکی توسط دستگاه SANTAM STM-50 انجام شده است. آزمون‌های مذکور به منظور افزایش دقت، سه بار تکرار و نتایج میانگین گزارش شده است.

2-3- پوشش‌دهی

میله‌های کامپوزیتی اکستروود شده، پس از ماشینکاری و برش‌زنی به شکل قرص با ابعاد (ارتفاع) 3mm × (قطر) 9mm در آمده است. برای حذف اثر ماشینکاری از سطوح، ابتدا نمونه‌ها تا سمباده 2000 پولیشکاری شده و سپس در حمام التراسونیک توسط اتانول به مدت 10 دقیقه شسته شده و در نهایت خشک شده‌اند. برای بهبود اتصال پوشش‌دهی ابتدا فرآیند اسیدکاری سطح با نیتریک اسید 1 مولار به مدت 40 ثانیه انجام شده است. برای پوشش‌دهی با نانوالیاف PCL توسط فرآیند الکترورسی ابتدا محلول مخصوص آن تهیه شده است. در این خصوص استیک‌اسید و فرمیک‌اسید با نسبت حجمی 3 به 1 مورد استفاده قرار گرفته است. پس از ساخت این ترکیب محلول و همگن‌سازی آن توسط هم‌زنی به مدت 10 دقیقه، گرانول PCL (12٪ وزنی) به محلول اضافه شده و به مدت 5 ساعت هم‌زنی مغناطیسی شده است. محلول فوق به درون یک سرنگ با حجم 3 میلی‌متر انتقال یافته و الکترورسی توسط دستگاه پمپ سرنگی (سفیر ثریا سپاهان) با سرعت پیشروی 0.012 mL/min و ولتاژ 18 kV روی سطح قرص‌های خوردگی انجام شده است. فاصله سرنگ از سطح قطعه برابر با 10 cm بوده و فرآیند پوشش‌دهی به مدت 30 دقیقه به طول انجامیده است. شکل 2 فرآیند الکترورسی بر روی قرص‌های خوردگی را نشان می‌دهد.

2-4- ساچمه‌زنی

فرآیند ساچمه‌زنی توسط یک دستگاه آزمایشگاهی صورت گرفته است. این فرآیند توسط ساچمه‌های شیشه‌ای و در شدت آلمن 0.3 mmN و با میزان پوشش 100 درصد بر روی قرص‌های خوردگی صورت گرفته است. با توجه به این‌که ساچمه‌زنی تمام سطوح قرص‌های خوردگی مورد نیاز می‌باشد، لذا قبل از برش‌دادن قطعات، سطح میله‌های اکستروود شده ساچمه‌زنی شده است. سپس بعد از برشکاری و پولیش‌زنی، سطوح باقیمانده نیز مورد ساچمه‌زنی قرار گرفته است. لازم به ذکر است، میله‌های اکستروود شده توسط یک الکتروموتور با سرعت 1 دور بر ثانیه به چرخش در آمده و ساچمه‌زنی شده‌اند. شکل 3 تصویری از سطح قرص منیزیمی ساچمه‌زنی شده (الف-a) را در مقیاسه با قرص قبل از ساچمه‌زنی (ب-b) نشان می‌دهد. شکل 4 نیز تصویری از دستگاه ساچمه‌زنی را نشان می‌دهد.



Fig. 2 The process of electrospinning on the corrosion samples

شکل 2 تصویری از فرآیند الکترورسی بر روی قرص‌های خوردگی

جدول 1 ترکیب شیمیایی مایع SBF بر اساس فرمول کوکوبو و همکارش [21]

Table 1 Chemical composition of SBF according to Kokubo et al.

ماده	مقدار (گرم)	خلوص (%)
NaCl	8.035	99.5
NaHCO ₃	0.355	99.5
KCl	0.225	99.5
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231	99.0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311	98.0
1.0m-HCL	39 mL	-
CaCl ₂	0.292	95.0
Na ₂ SO ₄	0.072	99.0
Tris	6.118	99.0
1.0m-HCl	0.5 mL	-

$$CR = \frac{8.76 \times 10^4 W}{AT\rho} \quad (1)$$

در این رابطه W بیانگر کاهش وزن بر حسب گرم، A سطح مقطع نمونه به cm^2 ، T مدت زمان غوطه‌وری به ساعت و ρ چگالی نمونه‌هاست که مقدار 1.74 g/cm^3 برای منیزیم می‌باشد.

3- نتایج و بحث

3-1- خواص مکانیکی زیرلایه

بررسی خواص مکانیکی زیرلایه با استفاده از دو آزمون کشش و فشار تک‌محوره می‌تواند تأثیر کامپوزیت‌سازی را در بهبود خواص منیزیم به طور واضح بیان کند. شکل 5 نمودارهای تنش-کرنش مهندسی در دو آزمون کشش (الف) و فشار (ب) تک‌محوره را نشان می‌دهد. جدول 2 نیز مقادیر استحکام تسلیم و نهایی کششی-فشاری به همراه کرنش شکست را نشان می‌دهد. مطابق نتایج، افزودن ذرات تقویت‌کننده HA منجر به افزایش استحکام نهایی منیزیم می‌شود. علاوه بر آن، حد تسلیم کامپوزیت منیزیم در دو حالت فشاری و کششی به طور قابل‌توجهی افزایش پیدا کرده است. با بررسی نمودارهای استخراج شده مشخص می‌شود که کامپوزیت‌سازی با وجود افزایش حد نهایی و حد تسلیم منجر به کاهش کرنش شکست شده است. این پدیده بیشتر به دلیل تردشدگی² ماتریس در اثر افزودن سرامیک HA با طبیعت ترد است [22]. علاوه بر آن، در اثر انباشت پودرهای تقویت‌کننده³ کرنش شکست قطعات کاهش می‌یابد [23]. با وجود اینکه اکستروژن کامپوزیت منیزیم با نسبت 20 به 1 می‌تواند به طور قابل‌توجهی عیوب غیرقابل‌پرهیز فرآیند ریخته‌گری را کاهش دهد، کرنش شکست پایین‌تر کامپوزیت نسبت به منیزیم خالص می‌تواند به دلیل وجود تراکم پودر تقویت‌کننده باشد.

جدول 2 استحکام تسلیم و نهایی کششی/ فشاری و کرنش شکست کامپوزیت و منیزیم خالص

Table 2 Tensile/compressive yield and ultimate strength and fracture strain of Mg composite and pure Mg

ماده	S _Y [MPa]	S _U [MPa]	ε _f
کامپوزیت	180	244	0.101
خالص	88	205.83	0.169
درصد تغییرات	+104.5%	+18.54%	~40%
کامپوزیت	140	370.4	0.218
خالص	43.62	300	0.226
درصد تغییرات	+221%	+23.4%	-3.5%

² Brittleness

³ Agglomeration

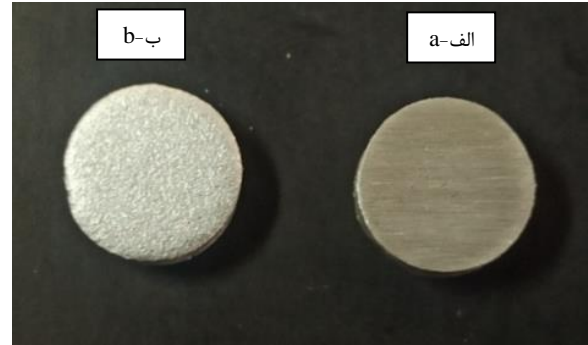


Fig. 3 The surface of samples (a) before and (b) after shot peening

شکل 3 سطح قرص‌های خوردگی (الف) قبل و (ب) بعد از ساچمه‌زنی

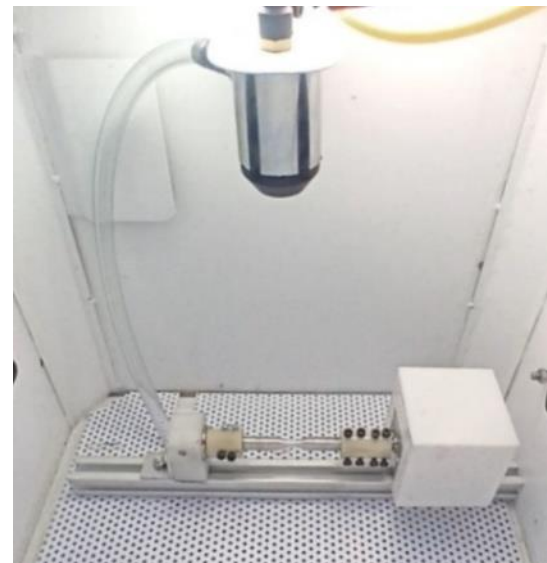


Fig. 4 Image of laboratory shot peening machine

شکل 4 تصویری از دستگاه ساچمه‌زنی ساخته شده در آزمایشگاه

5-2- آزمون نرخ خوردگی و پایش pH

آزمون خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن¹ که ترکیب شیمیایی آن مطابق دستورالعمل کوکوبو و همکارش [21] در جدول 1 آمده، انجام شده است. میزان حجم محلول خورنده به نسبت سطح کل نمونه‌های خوردگی مقدار 0.25 mL/mm^2 بوده و برای تمام نمونه‌ها این مقدار رعایت شده است. آزمون‌های خوردگی غوطه‌وری در دمای 37°C انجام شده و میزان pH محلول‌های خورنده به طور مرتب اندازه‌گیری شده است. با توجه به این که تغییرات pH محلول خورنده در ساعات ابتدایی خوردگی، با سرعت بیشتری تغییر می‌کند، لذا پایش pH در ساعت ابتدایی خوردگی، با فاصله 30 دقیقه صورت گرفته و سپس به یک ساعت و در نهایت هر سه روز یکبار پایش انجام شده است. در نهایت غوطه‌وری قرص‌های منیزیمی در SBF به مدت 7 روز صورت گرفته است. پس از حذف محصولات خوردگی با محلول شوینده کرومیک اسید و نیترات نقره ($200 \text{ g/L CrO}_3 + 10 \text{ g/L AgNO}_3$) و با اندازه‌گیری اختلاف وزنی نمونه‌ها نسبت به حالت قبل از غوطه‌وری در مدت 1 و 7 روز، نرخ خوردگی بر اساس کاهش وزن نمونه‌ها مطابق رابطه 1 به دست آمده است [3].

¹ Simulated Body Fluid (SBF)

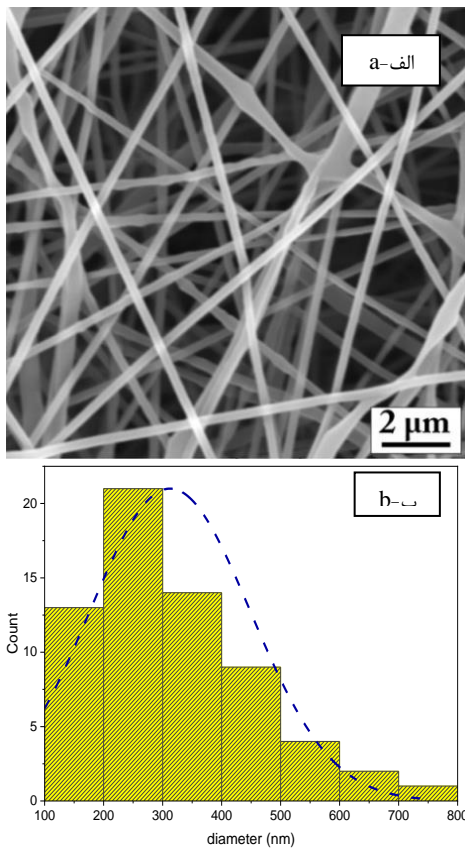


Fig. 6 (a) SEM image of nonwoven PCL coating made by electrospinning and (b) distribution plot of the fibre size

شکل 6 الف) تصویر SEM از سطح قرص پوشش‌دهی شده با نانوالیاف PCL و ب) نمودار توزیع اندازه الیاف

3-3- پایش pH و اندازه‌گیری نرخ خوردگی

با ثبت تغییرات pH محلول SBF در فواصل زمانی مختلف می‌توان به تأثیر فرآیندهای اصلاح سطحی در رفتار خوردگی کامپوزیت منیزیم پی برد. شکل 7 نمودار تغییر pH را برای کامپوزیت منیزیم، کامپوزیت ساچمه‌زنی شده و کامپوزیت پوشش‌دهی شده نشان می‌دهد. الکترورسی توانسته به طور قابل توجهی مقاومت خوردگی منیزیم را افزایش دهد به طوری که در مدت 7 روز، pH محلول حاوی قرص‌های خوردگی افزایش به مراتب کمتری را تجربه کرده است. این موضوع به کاهش تماس منیزیم با سطح خورنده باز می‌گردد. الکترورسی سطح با نانوالیاف با توجه به سطح ویژه بالا منجر به افزایش رسوب محصولات کلسیم-فسفات می‌گردد که با وجود متخلخل بودن خود پوشش می‌تواند سطح تماس محلول با ماده را به طور قابل توجهی کم کند [27]. در نتیجه، خوردگی کمتری در این بازه رخ داده و یون OH- کمتری آزاد شده است و لذا pH محیط خورنده در مقایسه با حالت بدون اصلاح سطحی، مقدار کمتری دارد.

ساچمه‌زنی منجر به کاهش pH محلول در مدت زمان‌های غوطه‌وری پایین (حداکثر تا 3 روز) شده است. از مهم‌ترین دلایل این پدیده افزایش سرعت غیرفعال‌سازی⁴ سطح و تشکیل لایه هیدروکسید منیزیم است که در برخی تحقیقات مشابه نیز به آن‌ها اشاره شده است [10]. ساچمه‌زنی منجر به ایجاد یک لایه تغییرشکل یافته پلاستیکی در سطح می‌شود که به دلیل اثر ضربه ساچمه‌ها دارای دانه‌بندی بسیار ریز (در ابعاد نانو) و در نتیجه

برای بررسی اثر اکستروژن در بهبود خواص مکانیکی منیزیم خالص نیز می‌توان به مقایسه نتایج این نمودار با گزارش‌های مراجع استاندارد پرداخت [24]. مطابق این استاندارد، حد تسلیم کششی و فشاری منیزیم اکستروژ شده به ترتیب 56-102 MPa و 34-55 MPa گزارش شده است. در صورتی که در این تحقیق، این مقادیر به ترتیب به 180 MPa و 88 MPa افزایش یافته است. اکستروژن در نسبت‌های بالا (مانند حالتی که در این تحقیق رخ داده است) منجر به کارسختی، ریزدانه کردن ساختار، افزایش چگالی نابیایی‌ها و کاهش عیوب ریخته‌گری می‌شود که توانسته خواص مکانیکی منیزیم را بهبود قابل توجهی بخشد.

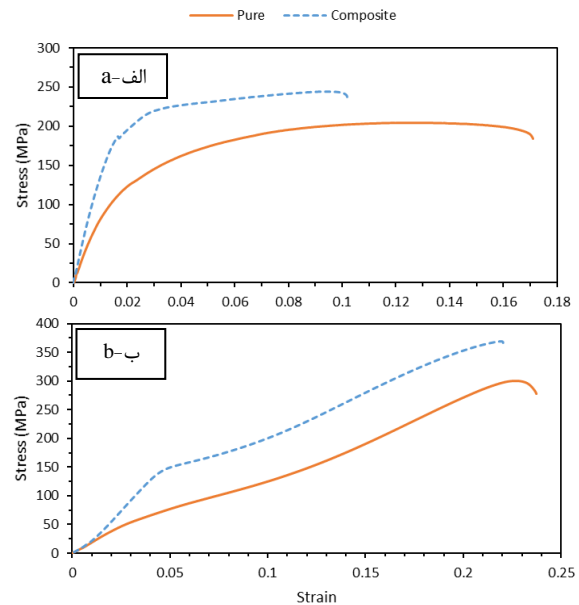


Fig. 5 Unidirectional stress-strain diagram of (a) tensile and (b) compressive tests for both pure and Mg composite

شکل 5 نمودار تنش-کرنش مهندسی الف) آزمون کشش و ب) فشار تک‌محوره برای منیزیم خالص و کامپوزیت منیزیم دو پاس اکستروژ شده

2-3- مشخصه‌یابی الیاف

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت‌شناسی¹ سطح قرص خوردگی پوشش‌دهی شده با نانوالیاف PCL در شکل 6 الف) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، ساختار پوشش الکترورسی متخلخل بوده و الیاف به صورت تصادفی و در جهات مختلف از پیش تعیین‌نشده‌ای قرار گرفته‌اند. به طوری که الیاف نسبتاً همگن بوده و قطر میانگین الیاف 312 ± 135 نانومتر برآورد شده است (مطابق شکل 6 ب-ب). علاوه بر آن هیچ اثری از پدیده انباشت PCL به مانند دانه‌های تسبیح² در الیاف مشاهده نمی‌شود که خود نشانگر مناسب بودن مؤلفه‌های فرآیند الکترورسی، رسانایی و خواص مناسب محلول حاوی PCL 12% می‌باشد.

پوشش‌دهی سطح مواد پایه منیزیمی توسط نانوالیاف PCL به همراه اسیدکاری سطح پیش از عملیات³ منجر به بهبود زیست‌سولوی بافت‌های در معرض تماس شده [25] و علاوه بر بهبود اتصال آن‌ها با پوشش، خوردگی ایمپلنت را به تأخیر می‌اندازد [26]

¹ Morphology
² Beads
³ Pre-treatment

⁴ Passivation

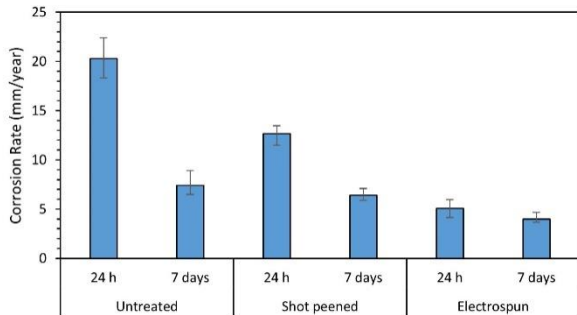


Fig. 8 Corrosion rates of untreated, shot peened and electrospun Mg composites over 24 hours and 7 days of immersion

شکل 8 نمودار میله‌ای از نرخ خوردگی کامپوزیت‌های منیزیمی بدون اصلاح سطحی، شات پین شده و پوشش‌دهی شده در مدت زمان‌های غوطه‌وری 24 ساعته و 7 روزه

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کامپوزیت منیزیمی با ذرات تقویت‌کننده هیدروکسی‌آپاتیتی ساخته شده و اثر فرآیندهای اصلاح سطحی ساچمه‌زنی و الکتروریسی بر رفتار خوردگی آن در محیط خوردنده SBF مورد بررسی قرار گرفت. برای بهبود اتصال پوشش‌دهی الکتروریسی در ابتدا سطح نمونه‌ها اسید کاری شده و در نهایت پوشش‌دهی در مؤلفه‌های مناسب صورت گرفت به طوری که لیاف ایجاد شده در ابعاد 312 ± 135 نانومتر بوده و به طور یکنواخت و تصادفی در سطح پخش شده بودند. فرآیند ساچمه‌زنی نیز با ساچمه‌های شیشه‌ای به قطر میانگین 400 میکرومتر در شدت آلن 0.3 و با میزان پوشش 100٪ صورت گرفت. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان دادند که:

- الکتروریسی سطح با نانوالیاف PCL توانست روند تغییر pH محلول را بسیار کندتر کند. به طوری که بعد از 7 روز غوطه‌وری، pH محلول پوشش‌دهی شده به 7.8 رسیده در حالیکه کامپوزیت منیزیم بدون اصلاح سطحی در محدوده 9.5 بوده است.
 - ساچمه‌زنی توانست روند افزایش pH منیزیم را در ابتدا به تأخیر بیندازد اما بعد از گذشت حدوداً سه روز، تأثیر آن از بین رفته و روند افزایش pH به حالت بدون اصلاح سطحی نزدیک‌تر گشته است.
 - الکتروریسی با کاهش تماس محلول خوردنده و سطح ماده در اثر جذب محصولات کلسیم-فسفاتی می‌تواند از بروز خوردگی شدیدتر جلوگیری کند و نرخ خوردگی منیزیم را به مقدار 75٪ کاهش دهد.
 - ساچمه‌زنی نیز با تسریع ایجاد لایه غیرفعال شامل هیدروکسید منیزیم می‌تواند مقاومت خوردگی منیزیم را در کوتاه‌مدت بهبود بخشد اما در اثر حضور یون کلر و انباشت دوقلوبی‌ها در زیر سطح به دلیل اثر ضربه ساچمه‌ها، خوردگی پس از مدتی افزایش می‌یابد. با این وجود، ساچمه‌زنی نرخ خوردگی را به مقدار 35٪ کاهش داده است.
- در نهایت می‌توان نتیجه گرفت فرآیندهای اصلاح سطحی الکتروریسی و ساچمه‌زنی می‌توانند اثر بسیار مؤثری در رفتار خوردگی منیزیم داشته باشند و خوردگی مواد پایه منیزیمی را کاهش دهند.

5- مراجع

[1] Lu, Y., Deshmukh, S., Jones, I. and Chiu, Y.-L., "Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications," *Biomaterials Translational*, Vol. 2, p. 214, 2021.

[2] Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. and Dias, G., "Magnesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review," *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 1728–1734, 2006.

مرزانه‌های بسیار کوچک و فراوان است. این پدیده می‌تواند خوردگی میکرو-گالوانی سطح را کاهش دهد [9]. اما با این حال ساچمه‌زنی منجر به افزایش زبری سطح شده و سطح تماس محلول با منیزیم را نیز افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، لایه هیدروکسیدی منیزیم در حضور یون کلر که یکی از یون‌های مهم موجود در محلول SBF بوده و در بدن نیز حضور فعالی دارد، بسیار ضعیف بوده و خورده می‌شود. در نتیجه پس از بین رفتن لایه غیرفعال، روند خوردگی منیزیم ادامه می‌یابد. بر اساس تحقیقی که ملکی و همکاران [28] انجام داده‌اند، در اثر ساچمه‌زنی، دو لایه مختلف از نظر میکروساختار در ماده ایجاد می‌گردد. اولین لایه، لایه‌ای است که در آن اندازه دانه‌ها در اثر ضربه مستقیم ساچمه‌ها بسیار خرد شده و به محدوده نانومتری رسیده است. لایه دوم نیز در اثر تأثیر لایه اول دچار ریزش‌دگی دانه‌بندی شده است اما در برخی نقاط انرژی ساچمه‌ها کافی نبوده و باعث تجمع دوقلوبی‌ها شده است. افزایش چگالی دوقلوبی به دلیل سطح انرژی بالای خود، نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد. لذا پس از خورده شدن لایه غیرفعال و عبور از لایه اول، محلول خورنده به لایه دوم می‌رسد که در اثر وجود دوقلوبی‌ها، مستعد خوردگی شدید است. لازم به ذکر است که دوقلوبی پدیده شایعی به هنگام تغییر شکل منیزیم در دمای محیط است [29]. این پدیده معمولاً به دلیل ساختار HCP^1 منیزیم و نداشتن صفحات فعال لغزش در دمای محیط به مقدار کافی، در بارهای شوکی و ضربه‌ای (مانند ساچمه‌زنی) رخ می‌دهد [30].

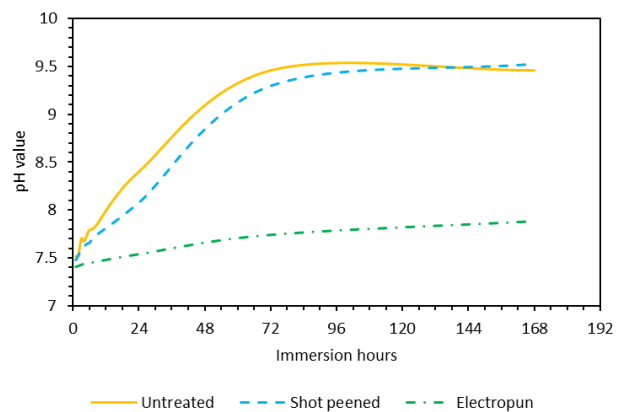


Fig. 7 pH-change diagram of untreated, shot peened and electrospun Mg composites

شکل 7 نمودار تغییرات pH محلول خوردنده در عرض 7 روز برای کامپوزیت منیزیم بدون اصلاح سطحی، ساچمه‌زنی شده و پوشش‌دهی شده به روش الکتروریسی

با بررسی کاهش وزن قرص‌های خوردگی نیز می‌توان به نتایج مشابهی دست یافت. نرخ خوردگی کامپوزیت‌های منیزیمی بدون اصلاح سطح، ساچمه‌زنی شده و پوشش‌دهی شده که از رابطه 1 به دست آمده است در مدت زمان‌های غوطه‌وری 1 روزه و 7 روزه مطابق شکل 8 نشان داده شده است. مطابق این شکل، نرخ خوردگی کامپوزیت منیزیم بدون اصلاح سطحی در هر دو حالت بیشترین است. الکتروریسی منجر به کاهش نرخ خوردگی منیزیم به نسبت 75٪ در مدت 24 ساعت غوطه‌وری و 40٪ در مدت 7 روز غوطه‌وری شده است. ساچمه‌زنی نیز توانست نرخ خوردگی کامپوزیت منیزیم را به مقدار 35٪ در طی 24 ساعت غوطه‌وری و 20٪ در 7 روز غوطه‌وری کاهش دهد.

¹ Hexagonal Closed Packing

- [20] Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature, Annual book of ASTM standards, 2001.
- [21] Kokubo, T. and Takadama, H., "Simulated Body Fluid (SBF) as a Standard Tool to Test the Bioactivity of Implants," Handbook of Biomineralization, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 97–109, 2007.
- [22] Haghshenas, M., "Mechanical Characteristics of Biodegradable Magnesium Matrix Composites: A Review," Journal of Magnesium and Alloys, Vol. 5, pp. 189–201, 2017.
- [23] Deng, K., Shi, J., Wang, C., Wang, X., Wu, Y., Nie, K. and Wu, K., "Microstructure and Strengthening Mechanism of Bimodal Size Particle Reinforced Magnesium Matrix Composite," Composites Part A: Applied Science Manufacturing, 43, 1280–1284, 2012.
- [24] Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM Metals Handbook, 1990.
- [25] Yari, A., Heidari, F., Moarrefzadeh, A. and Sarveazad, A., "Fabrication and Evaluation of Electrospun Polycaprolactone Nanoscaffold for Compatibility with Human Adipose Stem Cells for Tissue Engineering," In Persian, Journal of Cell Tissue, Vol. 13, pp. 167–176, 2022.
- [26] Hanas, T., Sampath Kumar, T.S., Perumal, G. and Doble, M., "Tailoring Degradation of AZ31 Alloy by Surface Pre-Treatment and Electrospun PCL Fibrous Coating," Materials Science and Engineering: C, Vol. 65, pp. 43–50, 2016.
- [27] Rivero, P.J., Redin, D.M. and Rodríguez, R.J., "Electrospinning: A Powerful Tool to Improve the Corrosion Resistance of Metallic Surfaces Using Nanofibrous Coatings," Metals (Basel), Vol. 10, 2020.
- [28] Maleki, E., Bagherifard, S., Heydari Astaraee, A., Sgarbazzini, S., Bandini, M. and Guagliano, M., "Application of Gradient Severe Shot Peening as a Novel Mechanical Surface Treatment on Fatigue Behavior of Additively Manufactured AlSi10Mg," Materials Science and Engineering A, Vol. 881, p. 145397, 2023.
- [29] Barnett, M.R., Stanford, N., Cizek, P., Beer, A., Xuebin, Z. and Keshavarz, Z., "Deformation Mechanisms in Mg Alloys and the Challenge of Extending Room-Temperature Plasticity," JOM, Vol. 61, pp. 19–24, 2009.
- [30] Callister, W.D. and Rethwisch, D.G., "Materials Science and Engineering: An Introduction," 10th ed., Wiley, Vol. 14, 2018.
- [3] Song, G.L. and Atrens, A., "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys," Advanced Engineering Materials, Vol. 1, pp. 11–33, 1999.
- [4] Singh Raman, R.K., Jafari, S. and Harandi, S.E., "Corrosion Fatigue Fracture of Magnesium Alloys in Bioimplant Applications: A Review," Engineering Fracture Mechanics, Vol.137, pp. 97–108, 2015.
- [5] Witte, F., Feyerabend, F., Maier, P., Fischer, J., Störmer, M., Blawert, C., Dietzel, W. and Hort, N., "Biodegradable Magnesium-Hydroxyapatite Metal Matrix Composites," Biomaterials, Vol. 28, pp. 2163–2174, 2007.
- [6] Fathi, M.H., Hanifi, A. and Roohani Esfahani, S.I., "Synthesis, Characterization, and Comparative Bioactivity Evaluation of Nano Structured Hydroxyapatite," in Persian, Journal of Advanced Materials Engineering, Vol. 30, pp. 1–12, 2011.
- [7] Kuśnierczyk, K. and Basista, M., "Recent Advances in Research on Magnesium Alloys and Magnesium-Calcium Phosphate Composites as Biodegradable Implant Materials," Journal of Biomaterials Applications, Vol. 31, pp. 878–900, 2017 .
- [8] Joodaki, A. and Ashrafi, M.J., "Investigating the Effect of the Shot Peening Process on the Properties and Quality of Al-Al₂O₃ Composite Coating Created by Cold Spraying," in Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 9, pp. 2006–2010, 2023.
- [9] Liu, C., Zheng, H., Gu, X., Jiang, B. and Liang, J., "Effect of Severe Shot Peening on Corrosion Behavior of AZ31 and AZ91 Magnesium Alloys," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 770, pp. 500–506, 2019.
- [10] Wu, S.X., Wang, S.R., Wang, G.Q., Yu, X.C., Liu, W.T., Chang, Z.Q.; Wen, D.S., "Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties of Magnesium Alloy Bone Plate Treated by High-Energy Shot Peening," Translational Nonferrous Metals Society of China, Vol. 29, pp. 1641–1652, 2019.
- [11] Bagherifard, S., Hickey, D.J., Fintová, S., Pastorek, F., Fernandez-Pariente, I., Bandini, M., Webster, T.J. and Guagliano, M., "Effects of Nanofeatures Induced by Severe Shot Peening (SSP) on Mechanical, Corrosion and Cytocompatibility Properties of Magnesium Alloy AZ31," Acta Biomaterialia, Vol. 66, pp. 93–108, 2018.
- [12] Asadi Nasab, A., Najafi, M. and Zamani, F., "Application of Electrospun Nanofibers in Regenerative Dentistry," in Persian, Basparesh 2022.
- [13] Voicu, M.E., Demetrescu, I., Dorobantu, A., Enachescu, M., Buica, G.-O. and Ionita, D., "Interaction of Mg Alloy with PLA Electrospun Nanofibers Coating in Understanding Changes of Corrosion, Wettability, and PH," Nanomaterials, Vol. 12, p.1369, 2022.
- [14] Rezk, A.I., Mousa, H.M., Lee, J., Park, C.H. and Kim, C.S., "Composite PCL/HA/Simvastatin Electrospun Nanofiber Coating on Biodegradable Mg Alloy for Orthopedic Implant Application," Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 16, pp. 477–489, 2019.
- [15] Bakhsheshi-Rad, H.R., Ismail, A.F., Aziz, M., Hadisi, Z., Omid, M. and Chen, X., "Antibacterial Activity and Corrosion Resistance of Ta 2 O 5 Thin Film and Electrospun PCL/MgO-Ag Nanofiber Coatings on Biodegradable Mg Alloy Implants," Ceramics International, Vol. 45, pp. 11883–11892, 2019.
- [16] Suwanton, O., "Biomedical Applications of Electrospun Polycaprolactone Fiber Mats," Polymers Advanced Technology, Vol. 27, pp. 1264–1273, 2016.
- [17] Ghazizadeh, E., Jabbari, A.H. and Sedighi, M., "In Vitro Corrosion-Fatigue Behavior of Biodegradable Mg/HA Composite in Simulated Body Fluid," Journal of Magnesium and Alloys, Vol. 9, pp. 2169–2184, 2021.
- [18] Sabet, A.S., Jabbari, A.H. and Sedighi, M., "Microstructural Properties and Mechanical Behavior of Magnesium/Hydroxyapatite Biocomposite under Static and High Cycle Fatigue Loading," Journal of Composite Materials, Vol. 52, pp. 1711–1722, 2018.
- [19] Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic materials at room temperature, Annual book of ASTM standard, 2001.