

افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم با استفاده از پوشش‌های کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی تهیه شده به روش اکسیداسیون میکروآرک

میرمهدی موسوی ساربانقلی^۱، مقصود شلوندی^{۲*}، میرقاسم حسینی^۳، پریا یاردانی سفیدی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

^{۲*} استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

^۳ استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۴ استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

* نویسنده مسئول: mshalvandi@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی اکسید منیزیم/هیدروکسی آپاتیت/کربن نیتريد گرافیتی با استفاده از الکترولیت حاوی ذرات هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم با روش اکسیداسیون میکروآرک (MAO) تهیه شدند تا کاربرد این آلیاژ در صنایعی نظیر هوافضا و پزشکی گسترش یابد. اثر غلظت هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی بر روی ریزساختار، ترکیب و خواص خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مطالعه ریزساختار و آنالیز عنصری از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) تایید کرد که هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی به خوبی در ساختار پوشش با مورفولوژی متخلخل (لایه متخلخل بیرونی، لایه فشرده داخلی) جذب شده‌اند و بیشتر در لایه فشرده داخلی قرار گرفتند. با افزایش غلظت کربن نیتريد گرافیتی، ذرات بیشتری در پوشش گنجانده شد و مقاومت به خوردگی نمونه بدون پوشش از $119/5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ به $1896 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافت. ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که نمونه دارای ۵ گرم بر لیتر کربن نیتريد گرافیتی و ۱۰ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت بهترین عملکرد خوردگی در میان نمونه‌ها دارد و مقاومت پلاریزاسیون آن ۵ برابر نمونه بدون پوشش می‌باشد. بررسی فرآیند خوردگی با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که فشرده بودن پوشش و دشواری مسیر نفوذ یون‌های خورنده به لایه داخلی به علت حضور ذرات کربن نیتريد گرافیتی در لایه داخلی پوشش مربوط می‌شود.

کلیدواژه: اکسیداسیون میکروآرک، آلیاژ منیزیم AZ31، هیدروکسی آپاتیت، کربن نیتريد گرافیتی، خوردگی

Increasing The Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Using Hydroxyapatite and Graphitic Carbon Nitride Composite Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation Method

M.M.Mousavi Sarbangholi ¹, M. Shalvandi ^{*2}, M. Gh. Hosseini ³, P. Yardani Sefidi ⁴

¹ Student of M.Sc, Faculty of Mechanical Engineering, Tabriz University.

^{*2} Assistant Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Tabriz University.

³ Professor, Faculty of Chemistry, Tabriz University.

⁴ Assistant Professor, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology.

* Corresponding Author: mshalvandi@tabrizu.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

In this research, magnesium oxide/hydroxyapatite/graphitic carbon nitride composite coatings were prepared using electrolyte containing particles of hydroxyapatite and graphite carbon nitride on magnesium AZ31 alloy by micro-arc oxidation (MAO) method in order to expand the application of this alloy in industries such as aerospace and medicine. The effect of the hydroxyapatite and graphitic carbon nitride concentration on the microstructure, composition and corrosion properties of the coating was investigated. The results of the microstructure study and elemental analysis through field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) confirmed that hydroxyapatite and graphitic carbon nitride are well in the coating structure with porous morphology (outer porous layer, inner compact layer) have been absorbed and were mostly placed in the inner compact layer. By increasing the concentration of graphite carbon nitride, more particles were included in the coating and the corrosion resistance of the uncoated sample increased from $119.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $1896 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The evaluation of the electrochemical behavior of the samples using the potentiodynamic polarization test showed that the sample with 5 g/L graphitic carbon nitride and 10 g/L hydroxyapatite has the best corrosion performance among the samples and its polarization resistance is 5 times that of the uncoated sample. Investigating the corrosion process using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that the compactness of the coating and the difficulty of penetrating the corrosive ions into the inner layer is related to the presence of graphite carbon nitride particles in the inner layer of the coating.

Keywords: Micro arc oxidation, AZ31 magnesium alloy, hydroxyapatite, graphitic carbon nitride, corrosion

۱- مقدمه

آلیاژهای منیزیم (Mg) به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، ظرفیت میرایی فوق‌العاده، قابلیت ماشین‌کاری بالا و حفاظت بالا در مقابله با امواج الکترومغناطیسی توجه زیادی را برای کاربردهای بالقوه در صنایعی نظیر کامپیوتر، ارتباطات، الکترونیک، هوافضا، خودرو و صنایع زیست پزشکی به خود جلب کرده‌اند. خواص زیست تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری آلیاژهای منیزیم آنها را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای کاربرد به عنوان ایمپلنت‌های استخوانی و استنت‌های قلبی عروقی تبدیل کرده است [۱-۳].

خوردگی سریع آلیاژ منیزیم باعث آزادسازی مقدار زیاد منیزیم می‌شود که می‌تواند مشکلات کلیدی به وجود آورد. همچنین گاز هیدروژن یکی از محصولات خوردگی منیزیم می‌باشد که قلیایی شدن محل شکستگی را در پی دارد که موجب ایجاد محیطی ایده آل برای رشد باکتری‌ها می‌شود و حتی در مواردی تجمع گازهای هیدروژن باعث انسداد جریان خونی و حتی منجر به مرگ بیمار می‌گردد. بنابراین میزان خوردگی باید به نحوی کنترل شود تا محل آسیب‌دیده تا تخریب کامل ایمپلنت کاملاً بهبود پیدا کند. اگرچه بدن انسان عملکرد خودتنظیمی دارد، اما به دلیل محدودیت ظرفیت متابولیکی آن، تمام محصولات واکنش هنوز نمی‌توانند در مدت کوتاهی جذب یا دفع شوند. بنابراین، آلیاژ منیزیم به عنوان یک ماده ایمپلنت بافت سخت، باید حداقل به مدت سه ماه یا بیشتر در بدن انسان پایدار باشد تا بافت استخوانی تازه تشکیل شده بتواند زمان کافی برای جایگزینی قسمت‌های تخریب شده مواد ایمپلنت داشته باشد [۴ و ۵].

از روش‌های موجود برای افزایش مقاومت به خوردگی، اصلاح سطح و اعمال پوشش‌هایی مانند پوشش‌های تبدیل شیمیایی، اکسیداسیون میکروآرک^۱ (MAO) و هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه گزینه‌های مناسب و کاربردی هستند. پوشش‌های حاصل از روش اکسیداسیون میکروآرک دارای خواص مقاومت بالا به خوردگی، سایش و چسبندگی مناسب می‌باشند [۶]. به طور کلی، پوشش‌های اکسیداسیون میکروآرک از دو لایه تشکیل شده است: یک لایه بیرونی متخلخل و یک لایه داخلی متراکم.

لایه بیرونی با داشتن ریز منافذ زیاد، برای جذب محیط خورنده مطلوب است و از این رو، فرآیند خوردگی مواد مبتنی بر منیزیم را تسریع می‌کند. بسیاری از محققان بر روی کاهش تعداد ریز منافذ برای بهبود مقاومت به خوردگی مواد تیمار شده با اکسیداسیون میکروآرک تمرکز کرده‌اند. از دیدگاه دیگر، لایه بیرونی متخلخل را می‌توان به عنوان محل رسوب ذرات هیدروکسی آپاتیت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA)، برای بهبود زیست‌سازگاری/فعالیت‌زیستی مواد مبتنی بر منیزیم استفاده کرد. پوشش با هیدروکسی آپاتیت اضافه شده نه تنها از انتشار یون‌های فلزی از ایمپلنت‌ها به محیط فیزیکی جلوگیری می‌کند، بلکه رشد استخوان را نیز تحریک می‌کند. گزارش‌های زیادی در مورد پس از عملیات آب بندی منافذ برای رسوب پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی پوشش اکسیداسیون میکروآرک وجود دارد، مانند روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، سل-ژل و رسوب الکتروفروریک. با این حال، یک فرآیند اضافی مورد نیاز است و روش دو مرحله‌ای زمان بر است. علاوه بر این، چسبندگی بین پوشش هیدروکسی آپاتیت و پوشش اکسیداسیون میکروآرک بدست آمده با روش دو مرحله‌ای ضعیف است که ممکن است باعث ریزش پوشش شود [۷-۹]. برای غلبه بر این کاستی‌ها، یک روش یک مرحله‌ای ایجاد شده است که در آن ذرات هیدروکسی آپاتیت مستقیماً به الکترولیت اضافه می‌شوند تا پوشش آماده شود.

با این حال، ریز منافذ در چنین پوشش‌هایی آب‌بندی نشده‌اند. اخیراً به دلیل زیست‌سازگاری عالی، فعالیت بیولوژیکی، خواص شیمیایی پایدار و مقاومت در برابر خوردگی، علاقه‌ی فزاینده‌ای در میان محققان به کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) شکل گرفته است. همچنین مطالعه‌ی کمی در مورد افزودن همزمان ۲ یا چند افزودنی بر الکترولیت در فرآیند اکسیداسیون میکروآرک صورت گرفته است [۱۰ و ۱۱].

از این جهت در این پژوهش اثر افزودن درجا هیدورکسی آپاتیت و مقادیر مختلف کربن نیتريد گرافیتی به الکترولیت بر روی مورفولوژی، ترکیب، تخلخل و خواص الکتروشیمیایی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است.

¹Micro Arc Oxidation

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی بستر آلیاژ AZ31 منیزیم

آلیاژ تجاری ورق AZ31 منیزیم برای به دست آوردن بسترهایی با ابعاد $20 \times 10 \times 5$ میلی متر توسط وایرکات برش داده شدند. سپس نمونه‌ها با کاغذهای سنباده‌زنی از مش ۲۰۰ تا ۱۵۰۰ پرداخت شدند. سپس به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب در استون، اتانول و آب مقطر به وسیله دستگاه اولتراسونیک چربی‌زدایی و شست‌وشو شدند. در نهایت با استفاده از جریان هوای گرم خشک شدند. ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۲- سنتز کربن نیتريد گرافیتی

از روش کلسینه کردن برای سنتز کربن نیتريد گرافیتی استفاده شد. مقدار ۵ گرم ملامین ($C_3H_6N_6$, Merck) در یک کروزه نیمه بسته گذاشته و سپس داخل کوره در دمای ۵۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شد [۱۲]. ماده زرد حاصله کربن نیتريد گرافیتی بوده که آسیاب شده و آماده برای مراحل بعدی می‌شود. تصویر FESEM همراه با درصد عناصر ذرات سنتز شده در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.

۲-۳- فرآیند اکسیداسیون میکروآرک

فرآیند پوشش‌دهی توسط ۲ منبع تغذیه ۴۰ ولت با مدل ADAK PS-405 که به صورت سری به هم متصل شده‌اند، با ولتاژ ثابت انجام شد. نمونه آلیاژ منیزیم (آند) به قطب مثبت منبع تغذیه و اکسید فلزی مخلوط^۱ (MMO) به عنوان کاتد به قطب منفی وصل می‌شود. فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون میکروآرک در الکترولیت حاوی ۲۰۰ گرم درلیتر سدیم هیدروکسید (NaOH) و ۲۰۰ گرم درلیتر سدیم متاسیلیکات (Na_2SiO_3) انجام شد. در مرحله بعد پوشش‌دهی با افزودن ۱۰ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت، ۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر کربن نیتريد گرافیتی به الکترولیت اضافه شده و با ولتاژ ۵۵ ولت و مدت زمان ۳۰ دقیقه‌ای فرآیند انجام می‌شود. به علت دمای بالای فرآیند، سیستم درون یک محفظه آب برای سرد کردن قرار داده شد که یک ورودی برای جریان آب سرد و یک خروجی برای

خارج شدن جریان آب گرم دارد. پس از پوشش‌دهی با استفاده از جریان هوای گرم نمونه‌ها خشک شده و سپس در دسیکاتور قرار گرفته تا از آلودگی پوشش‌ها جلوگیری شود. در جدول ۲ نیز تعداد نمونه‌های پوشش‌داده شده با پارامترهای اعمالی ارائه شده است.

۲-۴- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

ترکیب، مورفولوژی و ساختار سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan کشور چک مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PHILIPS PW3040 با پرتوهای ساطع شده از آند مسی با طول موج ۱/۵۴ انگسترم، طول تابشی گام ۰/۰۲ بر ثانیه و در گستره زوایای ۱۰ تا ۸۰ درجه برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش استفاده شد. به علت ضخامت کم پوشش و همچنین تداخل بالای آن، آزمون XRD به روش Grazing گرفته شد. برای تعیین و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در پوشش نیز از آنالیز FT-IR دستگاه Perkin-Elmer استفاده شد.

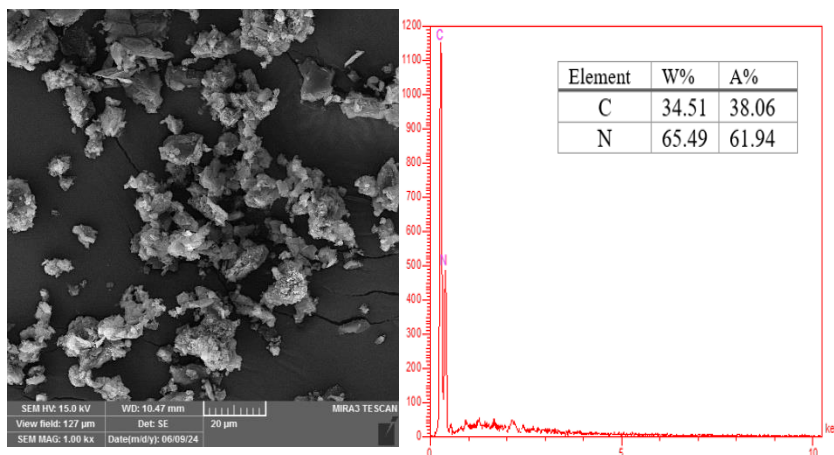
۲-۵- ارزیابی خوردگی

جهت بررسی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها، الکترودهای موردنظر با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید به مدت ۳۰ دقیقه غوطه ور شدند تا با محیط خوردگی به تعادل برسند. سپس با استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در بازه فرکانسی ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز با دامنه تناوبی ۱۰ میلی‌ولت با استفاده از دستگاه پتانسیاستات/گالواناستات مجهز به مدول امپدانس ساخت شرکت Orignalys فرانسه، از طریق تست ۳ الکترودی (الکتروکد کار (نمونه پوشش داده شده)-الکتروکد کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و صفحه پلاتینی به عنوان الکترود کمکی) مورد بررسی گرفته و داده‌های به دست آمده توسط نرم افزار Zview تجزیه و تحلیل شدند. تست پلاریزاسیون تافلی نیز در محدوده ± 250 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد.

¹Mixed Metal Oxides

جدول ۱. درصد وزنی عناصر آلیاژ منیزیم AZ31

نام عنصر	Mg	Al	Ca	Cu	Si	Zn	Fe	Mn	Be
درصد وزنی	Balance	۲.۹۵	۰.۰۰۵	۰.۰۰۳	-	۰.۸۵	۰.۰۰۲	۰.۲۵	-



شکل ۱. تصویر FESEM و EDS ذرات کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده.

جدول ۲. ترکیب الکترولیت‌ها و افزودنی‌ها

کد نمونه	ترکیب الکترولیت	ولتاژ	زمان	افزودنی
MS	200g/l NaOH+200g/l Na ₂ SiO ₃	۵۵ V	۳۰ Min	-
MS-H	200g/l NaOH+200g/l Na ₂ SiO ₃			10 g/l Hydroxyapatite
MS-H2.5g	200g/l NaOH+200g/l Na ₂ SiO ₃			10 g/l Hydroxyapatite + 2.5g/l g-C ₃ N ₄
MS-H5g	200g/l NaOH+200g/l Na ₂ SiO ₃			10 g/l Hydroxyapatite + 5g/l g-C ₃ N ₄
MS-H7.5g	200g/l NaOH+200g/l Na ₂ SiO ₃			10 g/l Hydroxyapatite + 7.5g/l g-C ₃ N ₄

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی پوشش

۳-۱-۱ مورفولوژی و ریزساختار سطح

تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های اکسیداسیون میکروآرک با وبدون افزودنی هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، همه پوشش‌ها مورفولوژی متخلخل دارند و با افزودن هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در محلول الکترولیت، اندازه و شکل آنها تغییر کرده است. با توجه به مکانیسم پوشش‌دهی با اکسیداسیون میکروآرک، آزادسازی

گاز از طریق مواد اکسید مذاب در طول فرآیند منجر به تشکیل و رشد منافذ در محل‌های الکتریکی تخلیه میکرو می‌شود [۱۳]. در طی فرآیند اکسیداسیون میکروآرک، تجزیه دی الکتریک پوشش در مناطق جداگانه منجر به تشکیل کانال‌های تخلیه میکرو می‌شود که به موجب آن اکسید مذاب از دهانه آتشفشانی به سطح مشترک الکترود/الکترولیت فوران می‌کند. اکسید مذاب فوران‌شده در سطح الکترود رسوب کرده و منجمد می‌شود [۱۴]. وجود نانوذرات کربن نیتريد گرافیتی در ابتدا اندازه منافذ را کاهش می‌دهد به گونه‌ای که

نمونه‌های MS-H2.5g و MS-H5g دارای منافذ کوچک‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر می‌باشند و میزان حفره‌های بزرگ در ساختار آنها کاهش می‌یابد.

درصد تخلخل در نمونه‌ها نیز با استفاده از نرم افزار Image J و با استفاده از میانگین ۳ عکس میکروسکوپ الکترونی هر نمونه محاسبه شده و در جدول ۳ ارائه شده است. با حضور کربن نیتريد گرافیتی و آپاتیت میزان تخلخل کاهش یافته است اما با افزایش بیشتر کربن نیتريد گرافیتی تأثیری در کاهش تخلخل‌ها مشاهده نمی‌شود. وجود مقادیر بالاتر کربن نیتريد گرافیتی باعث درشت‌تر شدن و غیریکنواخت‌تر شدن تخلخل‌ها می‌شود. به نظر می‌رسد که کربن نیتريد گرافیتی اثر آب‌بندی شفاف‌تری برای منافذ بزرگ روی سطح پوشش‌های اکسیدی نداشته باشد. نتایج مشابهی نیز توسط لو و همکاران، با افزودن نانوذرات Si_3N_4 و خاک رس به دست آمده است [۱۵ و ۱۶].

از آنجایی که تمام پارامترهای پوشش برای نمونه‌ها برابر در نظر گرفته می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که وجود کربن نیتريد گرافیتی در محلول الکترولیت بر احتراق و تشکیل کانال‌های تخلیه الکتریکی تأثیر می‌گذارد. افزایش درصد افزودنی باعث افزایش میزان ترک‌ها و منافذ در ساختار پوشش MS-H7.5g می‌تواند نفوذ عوامل خوردنده به ساختار پوشش را تسهیل کند و به سرعت آنها را به سطح مشترک با بستر منیزیم برساند و در نتیجه باعث خوردگی شدید شود.

جدول ۳. درصد تخلخل نمونه‌ها

نمونه	درصد تخلخل
MS	۸/۱۴٪
MS-H	۶/۴۵٪
MS-H2.5g	۵/۹۲٪
MS-H5g	۵/۴۳٪
MS-H7.5g	۶/۱۵٪

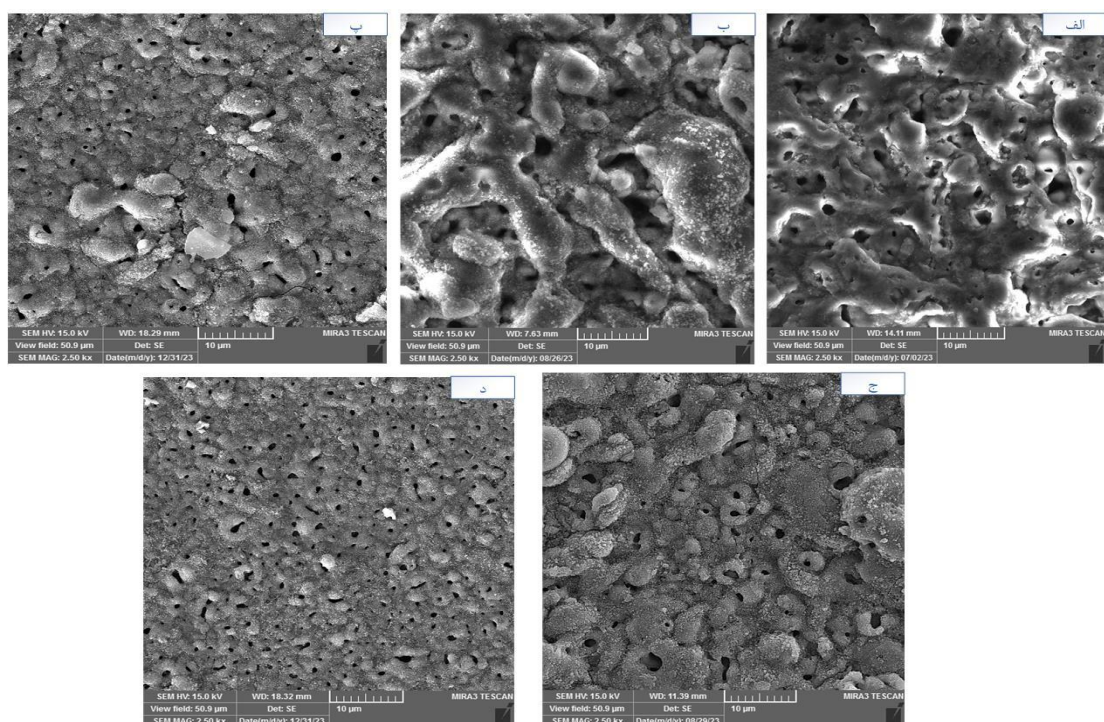
به منظور بررسی حضور هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در ساختار پوشش اکسیداسیون میکروآرک، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد. (شکل ۳)

نتایج آزمایش EDS تقریباً مشابه نتایج نمونه‌های مختلف برای مناطق مختلف است که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت یون‌های فسفر و کلسیم و ذرات کربن نیتريد گرافیتی در سراسر پوشش‌ها است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تخلیه‌های ریز الکتریکی در سراسر پوشش یکنواخت بوده و ویژگی‌های فردی ندارند.

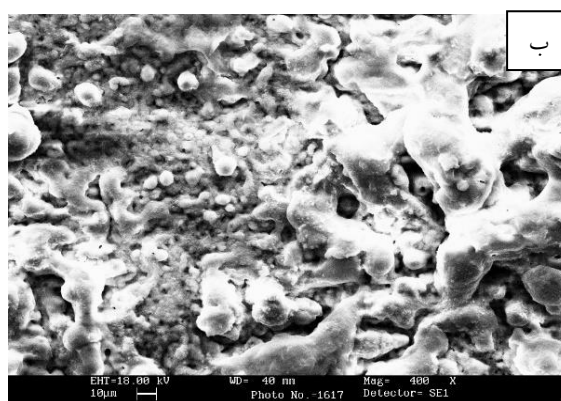
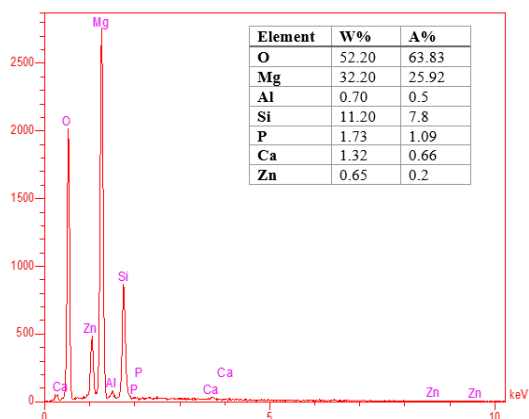
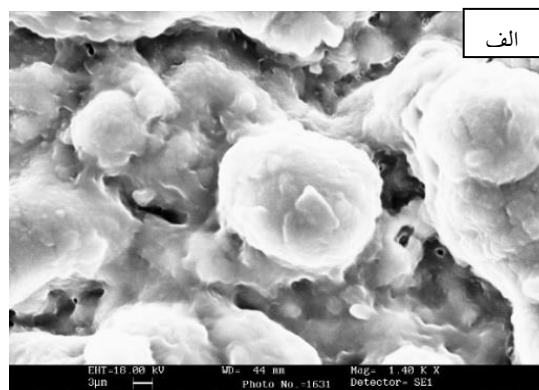
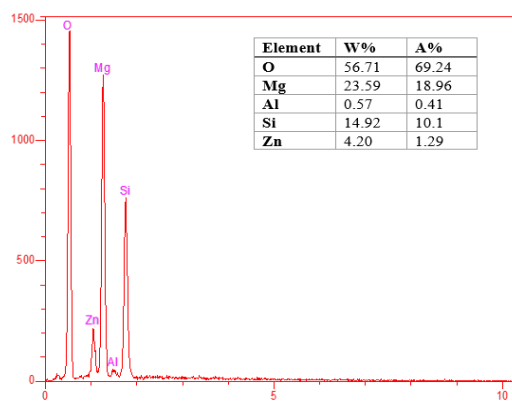
برای تعیین نوع قرارگیری ذرات هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در ساختار پوشش اکسیداسیون میکروآرک می‌توان به پژوهش برسا و همکاران [۱۷] اشاره کرد طوری که، قرارگرفتن نانوذرات آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در ساختار پوشش اکسیداسیون میکروآرک می‌تواند از طریق نیروی الکترواستاتیکی و مخلوط مکانیکی در ناحیه ذوب شده صورت گیرد.

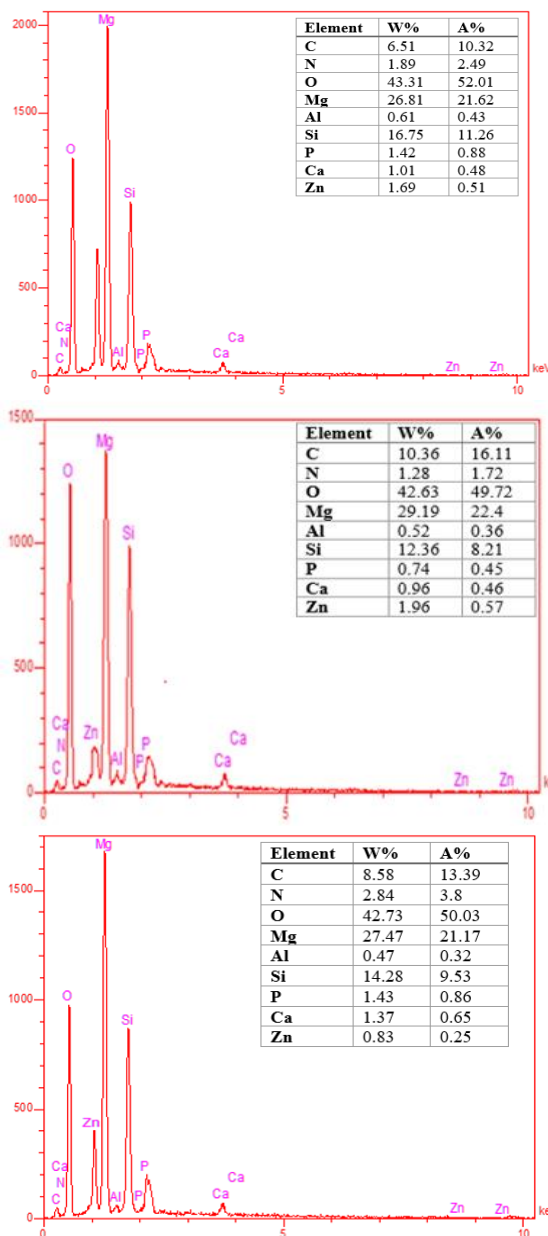
وجود نانوذرات در سطح پوشش و قرار گرفتن آنها در منافذ نشان می‌دهد که برخی از ذرات در طول فرآیند اکسیداسیون میکروآرک با مواد پوششی واکنش نشان ندادند. از آنجایی که سطح ذرات دارای بار منفی است، به سمت الکترود منیزیم حرکت می‌کند و می‌توان انتظار داشت که در داخل ساختار پوشش اکسیدی رسوب کند.

مهاجرت ذرات به سطح مشترک محلول الکترولیت آند/سیلیکات و به دام افتادن در طول رشد پوشش منجر به جذب ذرات می‌شود. هم‌زدن مکانیکی محلول در طول فرآیند پوشش نیز به این پدیده کمک می‌کند. اثر نیروی الکترواستاتیکی و هم‌زدن محلول در طی فرآیند پوشش‌دهی بر روی محل قرارگیری نانوذرات ZrO_2 در تحقیقات انجام شده توسط محققان به اثبات رسیده است [۱۸].



شکل ۲. تصاویر FESEM سطح نمونه‌های پوشش داده شده با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر الف) MS، ب) MS-H، پ) MS-H2.5g، ج) MS-H5g و د) MS-H7.5g.





شکل ۳. آنالیز توزیع عنصری: الف) MS، ب) MS-H، پ) MS-H2.5g، ج) MS-H5g و د) MS-H7.5g.

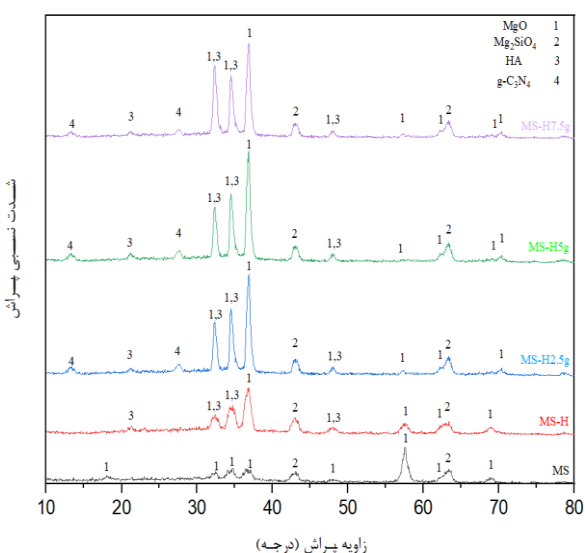
بر اساس اصول الکتروشیمیایی، مکانیسم زیر برای ادغام ذرات هیدرووکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در پوشش اکسیداسیون میکروآرک پیشنهاد شده است. ذرات هیدرووکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی نمی‌توانند به عنوان گونه‌های یونی در الکترولیت‌های آبی حل شوند و پس از توزیع در الکترولیت بار منفی دارند. بنابراین، انتظار می‌رود که سطح دارای بار منفی ذرات آنها را مجبور به مهاجرت به سمت زیرلایه آلیاژ AZ31 به عنوان آند با بار مثبت کند. هنگامی که فرآیند اکسیداسیون شروع می‌شود، در مرحله اولیه (آنودایز کردن)،

یک لایه غیرفعال نازک بلافاصله روی بستر در محلول قلیایی تشکیل می‌شود و ذرات در این لایه به دام می‌افتند. در مرحله آنودایز کردن، لایه‌های غیرفعال نازک با ضخامت ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر به ترتیب بر روی بستر منیزیم تشکیل می‌شوند [۱۹ و ۲۰]. پس از شکست دی‌الکتریک و شروع جرقه، ذرات هنوز توسط لایه اکسیدی به ویژه توسط کانال‌های تخلیه با انرژی سطح بالاتر، تحت تاثیر نیروی الکترواستاتیکی، جذب می‌شوند. در خلال ریز جرقه، فوران اکسید مذاب باعث می‌شود که بخشی از ذرات انباشته شده در مجاورت کانال تخلیه به دام بیفتند.

Mg_2SiO_4 یک سرامیک فعال زیستی است، که همچنین می‌تواند اثر محافظتی بر روی بستر AZ31 داشته باشد [۲۳، ۲۴]. با افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت و نیتريد کربن گرافیتی که با استفاده از نیروی الکتروفریتیک بر روی پیک‌های مربوط به این ماده نیز در الگوی پراش اشعه ی ایکس نمونه‌های حاوی افزودنی مشاهده گردید.

پیک پراش در زاویه $27/2^\circ$ مربوط به انباشته شدن لایه‌های سیستم‌های آروماتیک است. و پیک موجود در زاویه $13/3^\circ$ مربوط به حلقه تریس تریازین می‌باشد. که هردو پیک مربوط به حضور کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد. وجود فاز هیدروکسی آپاتیت با ساختار کریستالی هگزاگونال مطابق با کارت استاندارد (۱۲۳۴-۹۰۰-۹۶)، منیزیم با ساختار هگزاگونال کارت استاندارد (۱۵۷۴-۹۰۰-۹۶)، و اکسید منیزیم با کارت استاندارد (۳۲۴۱-۹۰۱-۹۶) و ساختار مکعبی در نرم افزار ایکس پرت های اسکور^۱ مطابقت داده شد.

همچنین می‌توان از الگوی پراش اشعه ی ایکس نشان‌دهنده این بود که هیچ واکنش جانبی نظیر واکنش هیدروکسی آپاتیت و نیتريد کربن گرافیتی با فازهای دیگری مانند MgO و Mg_2SiO_4 رخ نداده است.

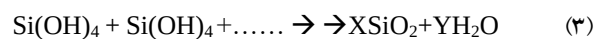
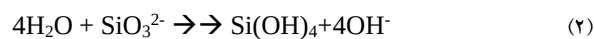


شکل ۴. الگوی پراش اشعه ی ایکس نمونه‌های MS، MS-H، MS-H2.5g و MS-H5g، MS-H7.5g.

علاوه بر این، اغتشاش اکسید مذاب در هنگام جرقه زدن منجر به اختلاط برخی از ذرات موجود در الکترولیت در مجاورت محل تخلیه الکتریکی می‌شود و انجماد سریع در اثر تماس با الکترولیت باعث الحاق آنها به لایه اکسید می‌شود. ذرات ممکن است در طی اغتشاش در هر یک از این مراحل از اکسید مذاب جدا شوند. افزایش غلظت ذرات در الکترولیت باعث می‌شود که در هر یک از مراحل بالا ذرات بیشتری در ساختار پوشش به دام بیفتند، اما کاهش انرژی حاصل از تخلیه ریز باعث کاهش ضخامت لایه اکسیدی می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ادغام ذرات هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی در پوشش اکسیدی در طول فرآیند اکسیداسیون میکروآرک ناشی از جذب فیزیکی آنها بر روی بستر به دلیل نیروی الکتروفریتیک و از اختلاط مکانیکی آنها با اکسید مذاب در طول اغتشاش ناشی از ریز تخلیه است [۲۱ و ۲۲].

۳-۱-۲ ترکیب فازی پوشش‌ها

شکل ۴ الگوی XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در پوشش بدون افزودنی فازهای MgO ، Mg_2SiO_4 مشاهده شدند. پیک‌های Mg_2SiO_4 وجود آنیون SiO_4^{2-} را نشان می‌دهد. در یک محلول آبی، سیلیکات توسط هیدروکسیله شدن به $Si(OH)_4$ تبدیل می‌شود. تشکیل $Si(OH)_4$ به کمک آب، که دارای ۴ گروه سیلانول ($Si-OH$) می‌باشد، انجام می‌شود و گروه‌های سیلوکسان (به عنوان مثال، $Si-O-Si$) و SiO_2 را در طول میدان الکتریکی قوی و آنودایزینگ در دمای بالا بر اساس واکنش‌ها تشکیل می‌دهد.



در دماهای بالا، هر دو MgO و SiO_2 در حالت ذوب شده وجود دارند. با این حال، در طول توقف‌های بازه‌ای جرقه آنودیزاسیون و ریز قوس الکتریکی، و با اثر خنک کننده الکترولیت، حالت ذوب شده SiO_2 و MgO مطابق واکنش Mg_2SiO_4 را تشکیل می‌دهد.



¹Xpert Highscore

۳-۱-۳ شناسایی گروه‌های عاملی پوشش‌ها

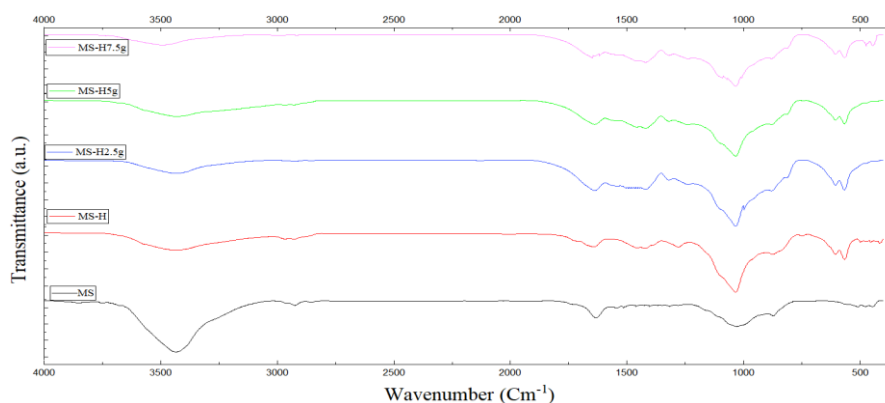
طیف‌های پوشش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به وجود فازهای هیدرووکسی آپاتیت، فوستریت، کربن نیتريد گرافیتی و اکسید منیزیم در ترکیب شیمیایی پوشش‌ها انتظار می‌رود که گروه‌های شیمیایی مشخصه اصلی هیدرووکسی آپاتیت مانند OH، گروه‌های PO_4^{3-} ، C-N و N-H در طیف FTIR وجود داشته باشند. این ادعا از پیک‌های جذب در 3438 cm^{-1} و 1619 cm^{-1} مشهود است که به ارتعاشات مختلف گروه‌های OH نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های موجود در 567 cm^{-1} و 605 cm^{-1} بیانگر پیوند P-O هیدرووکسی آپاتیت موجود در پوشش‌ها می‌باشد.

گروه‌های عاملی Si-O-Si و Si-OH به ترتیب در پیک‌های 1034 cm^{-1} و 875 cm^{-1} به علت وجود فاز فوستریت در پوشش‌ها می‌باشد. در پیک 1034 cm^{-1} ، این قله‌ها می‌توانند کمی با باندهای PO_4^{3-} همپوشانی داشته باشند که منجر به تغییر کمی در موقعیت و شکل آنها می‌شود [۲۵]. شدت این پیک در

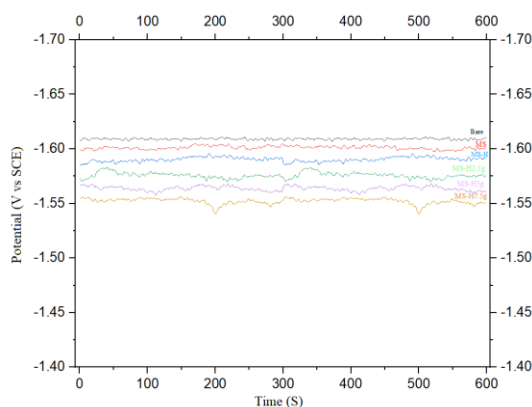
نمونه‌ی MS-H نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است که نشان از حضور بیشتر فاز فوستریت و هیدرووکسی آپاتیت در این نمونه می‌باشد و با افزودن ذرات کربن نیتريد گرافیتی شدت این پیک کمتر شده است.

پیک جذب در 1422 cm^{-1} به گروه‌های CO_3^{2-} نسبت داده می‌شود. این گروه یا از ماهیت کربناته هیدرووکسی آپاتیت اولیه یا از اکسید مذاب که دائماً با الکترولیت در تماس است به دست می‌آید. در این حالت، با دمای بالا هر جرقه روی سطح منیزیم، CO_3^{2-} می‌تواند با آنیون‌های OH یا PO_4^{3-} جایگزین شود. به گفته جانسون و همکاران [۲۶]، نوار جذبی که در 447 cm^{-1} رخ می‌دهد به ترکیب MgO نسبت داده می‌شود.

همچنین پیک موجود در 810 cm^{-1} نشانگر وجود حلقه‌ی تریازین موجود در کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد. پیک‌های بین 1600 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} بیانگر حالت‌های کششی پیوند (C-N)، (C-N-(C)-C) و (C-NH-C) می‌باشند. پیک 3600 نیز حاکی از وجود پیوند کششی O-H می‌باشد [۲۷].



شکل ۵. الگوی طیف مادون قرمز دستگاه تبدیل فوریه نمونه‌های MS، MS-H، MS-H2.5g، MS-H5g و MS-H7.5g.



شکل ۶. پتانسیل مدار باز نمونه‌های MS، MS-H، MS-H2.5g، MS-H5g و MS-H7.5g.

۲-۳ ارزیابی الکتروشیمیایی نمونه‌ها

رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط روش‌های پلاریزاسیون تافلی و امیدانس الکتروشیمیایی نسبت به پتانسیل مدار مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از غوطه‌وری، تست پتانسیل مدار باز به مدت ۱۰ دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد تا از رسیدن به شرایط پایداری الکتروشیمیایی نمونه‌ها اطمینان حاصل شود. شکل ۶ نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌دهی شده حاوی غلظت‌های مختلف ذرات را نشان می‌دهد. جدول ۴ داده‌های برازش شده از منحنی‌ها با برون‌یابی تافل گزارش شده است. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از معادله Stern-Geary به دست آمد:

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c) \quad (5)$$

نرخ خوردگی (C_r) از چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) بر اساس رابطه زیر ارزیابی شد [۲۸].

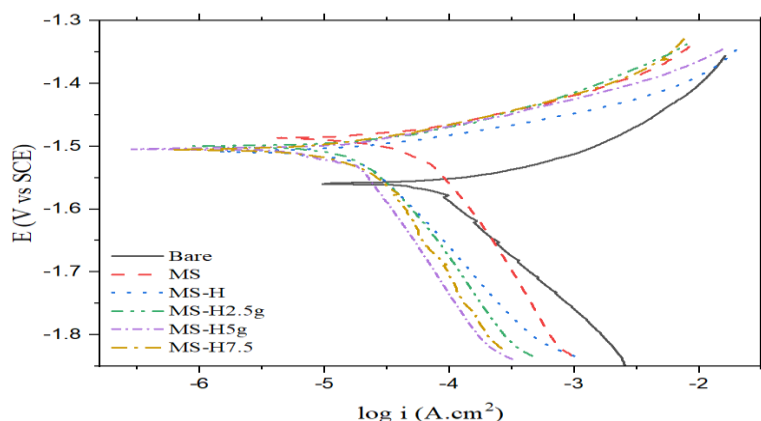
$$C_r = 22.85 i_{corr} \quad (6)$$

پتانسیل خوردگی با افزودن ذرات $g-C_3N_4$ به پوشش افزایش یافته و در مقایسه با نمونه بدون پوشش به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر رفته است. هرچه مقدار پتانسیل خوردگی مثبت‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که فلز کمتر مستعد به خوردگی است. منحنی‌های پلاریزاسیون نمایانگر وابستگی جریان به پتانسیل و رفتار سیستم در برابر خوردگی هستند. اگر این منحنی‌ها به سمت چپ و بالا جابجا شوند، به معنای افزایش

پایداری سیستم در برابر خوردگی و کاهش تمایل سینتیکی و ترمودینامیکی به خوردگی است. این به این معنی است که سیستم در برابر خوردگی مقاوم‌تر شده است. جریان خوردگی عموماً برای ارزیابی سینتیک واکنش‌های خوردگی استفاده می‌شود و هرچه کوچک‌تر باشد، سرعت خوردگی کندتر است. این به دلیل اثر محافظتی پوشش‌های MAO است.

به طور خاص، پتانسیل خوردگی به تدریج به جهت مثبت منتقل شد و جریان خوردگی به طور قابل توجهی با افزودن کربن نیتريد گرافیتی در الکترولیت کاهش یافت. با توجه به داده‌های بدست آمده، جریان خوردگی نمونه دارای ۱۰ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت و ۵ گرم بر لیتر کربن نیتريد گرافیتی کمترین مقدار (۱۵/۷ $\mu A/cm^2$) در بین تمامی نمونه‌ها می‌باشد. مقاومت پلاریزاسیون که رابطه مستقیمی با مقاومت به خوردگی دارد، در نمونه MS-H5g ($1177/7 \Omega \cdot cm^2$) می‌باشد که نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش ۵ برابر شده است.

چگالی جریان خوردگی رابطه مستقیمی با نرخ خوردگی دارد. با کاهش جریان خوردگی متعاقباً نرخ خوردگی نیز کاهش می‌یابد. پوشش اعمالی توسط افزودنی‌های هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی باعث کاهش جریان خوردگی و همچنین نرخ خوردگی شده است به طوریکه نرخ خوردگی نمونه MS-H5g با 0.458 mm/year نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش یک پنجم شده است.



شکل ۷. منحنی پلاریزاسیون تافلی نمونه‌های MS, MS-H, MS-H2.5g, MS-H5g و MS-H7.5g.

جدول ۴. داده‌های بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون تافلی

کد نمونه	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (E_{corr})	شیب تافل کاتدی (mV/dec)	شیب تافل آنودی (mV/dec)	مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega.\text{cm}^2$)	نرخ خوردگی (mm/year)
Bare	۷۴/۶۵	-۱/۵۶	-۱۷۶	۴۸/۸۴	۲۲۲/۶	۱/۷۱
MS	۵۷/۴۶	-۱/۴۹	-۲۹۲	۴۹/۹	۳۲۲/۵	۱/۳۲
MS-H	۱۹/۵	-۱/۵۱	-۲۱۸	۳۸/۴	۷۲۸	۰/۴۴۶
MS-H2.5g	۱۹/۴	-۱/۴۹	-۲۵۸	۵۲/۴	۹۷۶/۱	۰/۴۴۳
MS-H5g	۱۵/۷	-۱/۵	-۲۹۸/۳	۴۹/۶	۱۱۷۷/۷	۰/۳۵۸
MS-H7.5g	۲۰/۹	-۱/۵۱	-۳۰۴	۴۵/۵	۸۲۳/۳	۰/۴۷۷

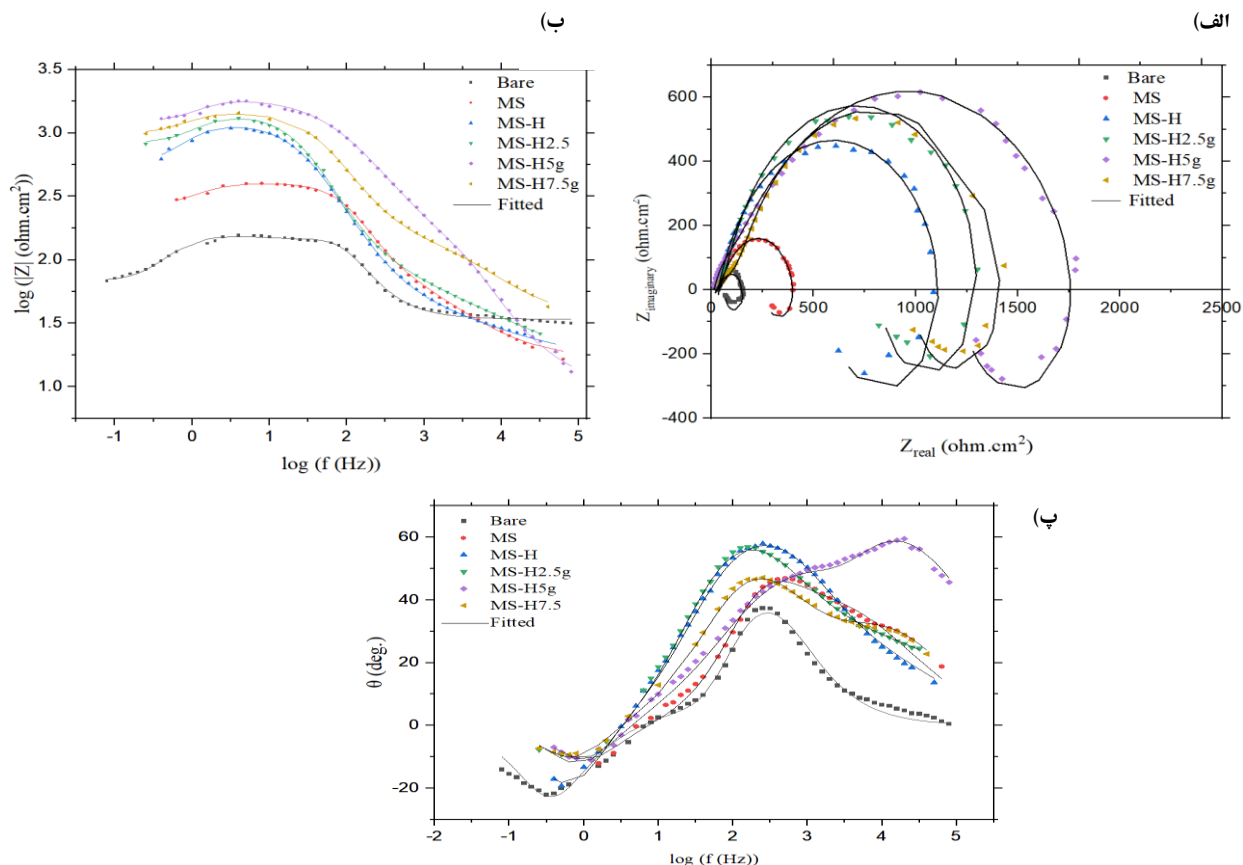
شکل ۸ طیف امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های اکسیداسیون میکروآرک حاوی غلظت‌های مختلف ذرات هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی را نشان می‌دهد که شامل نمودار های الف) نایکوئیست، ب) بُد و پ) فاز است.

منحنی نایکوئیست و بُد نمونه بدون پوشش دارای یک ثابت زمانی مربوط به فصل مشترک الکترولیت/زیرلایه می‌باشد. برای نمونه‌های پوشش داده با روش اکسیداسیون میکروآرک طیف‌های امپدانس دو ثابت زمانی را نشان می‌دهند که به خاطر ساختار دولایه پوشش می‌باشد. پوشش بیرونی متخلخل و پوشش داخلی، پوششی فشرده و بدون تخلخل می‌باشد. در طیف‌سنجی امپدانس فرکانس‌های بالا مربوط به پوشش بیرونی متخلخل و فرکانس‌های پایین مربوط به پوشش فشرده داخلی می‌باشد.

همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، ترتیب اندازه قطر نیم‌دایره بدین ترتیب $\text{MS-H5g} > \text{MS-H7.5g} > \text{MS-H2.5g} > \text{MS-H} > \text{MS}$ می‌باشد. پوشش حاوی ۱۰ گرم بر لیتر هیدروکسی آپاتیت و ۵ گرم بر لیتر کربن نیتريد گرافیتی دارای حداکثر قطر نیم‌دایره بود. قطر نیم‌دایره طیف نایکوئیست با نرخ خوردگی مرتبط است. یک نیم‌دایره با قطر بزرگتر نشان دهنده نرخ خوردگی کمتر است. قابل توجه است که بیشترین سهم در مقاومت به خوردگی مربوط به لایه فشرده داخلی است و مقاومت لایه متخلخل خارجی در هیچ یک از نمونه‌ها زیاد نیست که به دلیل ماهیت متخلخل آن است. با توجه به داده‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مدار الکتریکی معادل مربوطه در شکل ۹ نشان داده شده است، جایی که R_s مقاومت محلول، R_f مقاومت انتقال بار، CPE_{dl} ظرفیت لایه دو گانه، و R_f و CPE_f مقاومت فیلم و

ظرفیت مربوط به لایه سطحی است. R_L و L حلقه القایی فرکانس پایین را توصیف می‌کنند. وقوع حلقه‌ی القایی نیز می‌تواند دلایل مختلفی داشته باشد، بعضی از پژوهش‌ها معتقدند نمونه تحت تاثیر خوردگی حفره ای می‌باشد، در حالیکه بعضی دیگر نشان از استراحت محصولات میانی همچون Mg^+ و یا ناشی از جذب محصولات خوردگی همچون $\text{Mg}(\text{OH})^-$ و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ می‌باشد و یا آزاد شدن گاز هیدروژن ناشی از فرآیند خوردگی نیز دلیل ایجاد حلقه القایی می‌باشد. در پژوهشی نیز رفتار القایی ناشی از جذب گونه‌ها در سطح مشترک بستر/الکترولیت نشان داده شده است که در اثر تخریب لایه محافظ روی بستر ایجاد می‌شود به دلیل اینکه همزمان با تخریب لایه فشرده نمایان می‌شود، به صورت موازی با R_f مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} نشان داده شده است. [۲۹].

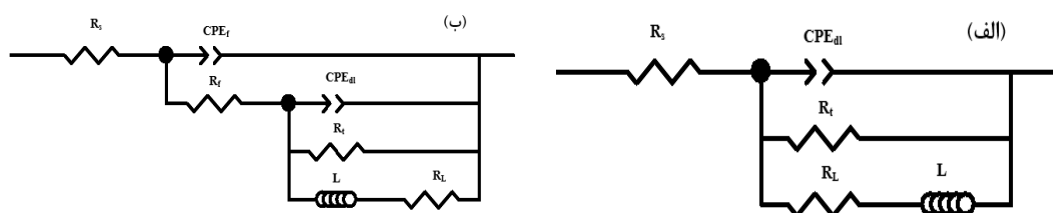
مدول امپدانس یا همان $|Z|$ که نشان‌دهنده مقدار مقاومت به خوردگی در هر فرکانس می‌باشد در شکل (۸-ب) نشان داده شده است. مدول امپدانس نمونه‌های حاوی کربن نیتريد گرافیتی در همه‌ی فرکانس‌ها بالاتر از سایر نمونه‌ها بوده است که نشان از مقاومت به خوردگی بالای نمونه‌های حاوی افزودنی کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد. داده‌های استخراج شده از منحنی امپدانس نمونه‌ها در جدول ۵ فهرست شده‌اند. نمونه MS-H5g بالاترین مقدار R_f ($1177 \Omega.\text{cm}^2$) را داشت. همچنین R_f که مربوط به مقاومت لایه متخلخل خارجی می‌باشد، با افزودن هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی افزایش یافته است که نشان از آب‌بندی تخلخل‌ها توسط ذرات افزودنی دارد. نمونه‌ی MS-H5g با مقاومت لایه خارجی $152 (\Omega.\text{cm}^2)$ بالاترین مقدار را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد که حاکی از تاثیر آب‌بندی تخلخل‌های ایجاد شده توسط ذرات کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد.



شکل ۸. منحنی الف) نایکوئیست (ب) بُد (ب) بُد فاز نمونه‌های MS، MS-H، MS-H2.5g، MS-H5g و MS-H7.5g.

جدول ۵. نتایج معادلسازی طیف امپدانس نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت‌های مختلف با مدارهای معادل

کد نمونه	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{ef}^{-1} \text{s}^{-n/\text{cm}^2}$	n_1	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{dl}^{-1} \text{s}^{-n/\text{cm}^2}$	n_2	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H.c m ⁻²)
Bare	۳۴/۴	-	-	-	$1/39 \times 10^{-5}$	۰/۹۴	۱۱۹/۵	۴۶/۸۹	۴۸/۸
MS	۱۴/۶۷	$5/7 \times 10^{-5}$	۰/۷۹	۵۸/۱۸	$4/3 \times 10^{-6}$	۰/۸۹	۳۴۶/۲	۴۹۴/۴	۸۵/۳
MS-H	۱۹/۵	$1/0.4 \times 10^{-6}$	۰/۹۴	۶۰	$1/16 \times 10^{-5}$	۰/۷۹	۱۱۹۹	۱۶۶۱	۳۳۵/۷
MS-H2.5g	۲۱/۷	$4/1 \times 10^{-6}$	۰/۸۲	۶۷/۳	6×10^{-6}	۰/۸۵	۱۳۲۳	۱۸۹۵	۳۶۳
MS-H5g	۱۲/۴	$2/3 \times 10^{-7}$	۰/۹۶	۱۵۲	8×10^{-6}	۰/۶۶	۱۷۴۴	۲۸۰۹	۵۴۱
MS-H7.5g	۳۶/۷	$1/13 \times 10^{-6}$	۰/۸۵	۹۲	$5/9 \times 10^{-6}$	۰/۸۱	۱۳۳۷	۲۲۵۵	۵۷۶



شکل ۹. مدار معادل برای الف) آلیاژ AZ31 منیزیم (ب) نمونه‌های MS، MS-H، MS-H2.5g، MS-H5g و MS-H7.5g.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، مشخصه‌یابی و رفتار خوردگی پوشش‌های اعمالی بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم به روش اکسیداسیون میکروآرک حاوی افزودنی‌هایی از جمله هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی ارزیابی شده و نتایج زیر حاصل گردید:

- پوشش‌های اعمالی دارای مورفولوژی و ریزساختار مشابه همدیگر می‌باشند. ساختار همگی نمونه‌ها متخلخل بوده اما درصد تخلخل پوشش‌ها متفاوت است که متأثر از مقدار غلظت افزودنی‌ها می‌باشد. با افزایش درصد وزنی کربن نیتريد گرافیتی مقدار تخلخل کاهش می‌یابد اما افزایش بیشتر مقدار افزودنی (۷/۵ گرم بر لیتر کربن نیتريد گرافیتی) تاثیر عکس بر مقدار تخلخل دارد.
- فازهای غالب در پوشش‌ها منیزیم اکسید (MgO) و فوستريت (Mg_2SiO_4) می‌باشد که علاوه بر افزودنی‌های مانند هیدروکسی آپاتیت و کربن نیتريد گرافیتی تاثیر به سزایی در افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها دارند.
- نتایج حاصل از طیف امپدانس نمونه‌ها با مدارهای معادل مناسب نشان می‌دهد که در هر پنج پوشش، لایه فشرده داخلی سهم بیشتری در کاهش نرخ خوردگی دارد.
- منحنی پلاریزاسیون Tafel نیز نشان داد با اعمال پوشش، پتانسیل خوردگی (۱.۵ v-) نمونه‌ی بهینه (MS-H5g) نسبت به نمونه بدون پوشش (۱.۵۶ v-) افزایش یافته است و به طرف پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌رود. همچنین چگالی جریان خوردگی نمونه‌ی بهینه (MS-H5g) نیز در مقایسه با نمونه‌ی بدون پوشش ۸۰٪ کاهش یافته است.
- نمونه MS-H5g دارای بیشترین مقاومت پلاریزاسیون ($11W/V$ ($\Omega \cdot cm^2$) و کمترین نرخ خوردگی (0.358 mm/year) در میان تمام پوشش‌ها می‌باشد.

تشکر و قدردانی

از سازمان صنایع کوچک و شهرک‌های صنعتی ایران بابت حمایت مالی این پژوهش تقدیر و تشکر می‌شود. همچنین از دانشگاه نیز بابت فراهم کردن تست‌های مورد نیاز برای پژوهش تقدیر و قدردانی به عمل آورده می‌شود.

مراجع

- [1]. Hussein, R. and D. Northwood, Improving the performance of magnesium alloys for automotive applications. Vol. 137. 2014. 531-544.
- [2]. Lv, G.-H., et al., Effect of additives on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy in phosphate based electrolyte. Surface and Coatings Technology, 2010. 205: p. S36-S40.
- [3]. Yu, L., J. Cao, and Y. Cheng, An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. Surface and Coatings Technology, 2015. 276: p. 266-278.
- [4]. Khodaei, T., et al., Immune response differences in degradable and non-degradable alloy implants. Bioact Mater, 2023. 24: p. 153-170.
- [5]. Rezaei-Baravati, A., et al., Microstructure, Biodegradation, and Mechanical Properties of Biodegradable Mg-Based Alloy Containing Calcium for Biomedical Applications. Physical Mesomechanics, 2023. 26: p. 176-195.

- [6]. Yao, W., et al., Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022. 118: p. 158-180.
- [7]. Sankara Narayanan, T.S.N., I.S. Park, and M.H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. *Progress in Materials Science*, 2014. 60: p. 1-71.
- [8]. Liu, C., et al., Preparation and corrosion resistance of a self-sealing hydroxyapatite- MgO coating on magnesium alloy by microarc oxidation. *Ceramics International*, 2022. 48(10): p. 13676-13683.
- [9]. Wu, T. and K. Zhang Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: Recent Advances and Future Perspectives. *Coatings*, 2023. 13, DOI: 10.3390/coatings13091533.
- [10]. Yang, G., et al., Improved corrosion resistance and biocompatibility of biodegradable magnesium alloy by coating graphite carbon nitride (g-C₃N₄). *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 770: p. 823-830.
- [11]. Samadianfard, R., D. Seifzadeh, and B. Dikici, Application of g-C₃N₄/sol—gel nanocomposite on AM60B magnesium alloy and investigation of its properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023. 30(6): p. 1113-1127.
- [12]. Pourmadadi, M., et al., Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) synthesis methods, surface functionalization, and drug delivery applications: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023. 79: p. 104001.
- [13]. Dou, J., et al., Research status of magnesium alloys by micro-arc oxidation: a review. *Surface Engineering*, 2017. 33(10): p. 731-738.
- [14]. Yerokhin, A.L., et al., Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 1999. 122(2): p. 73-93.
- [15]. Lu, X., et al., Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013. 1(4): p. 267-274.
- [16]. Lu, X., et al., Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition. *Surface and Coatings Technology*, 2015. 269: p. 155-169.
- [17]. Besra, L. and M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 2007. 52(1): p. 1-61.
- [18]. Lee, K.M., et al., Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 205(13): p. 3779-3784.
- [19]. Shokouhfar, M. and S.R. Allahkaram, Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 2016. 291: p. 396-405.
- [20]. Zhu, L., et al., A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al. *Electrochimica Acta*, 2016. 208: p. 296-303.
- [21]. Nasiri Vatan, H. and M. Adabi, Investigation of Tribological Behavior of Ceramic–Graphene Composite Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018. 71(7): p. 1643-1652.
- [22]. Bordbar-Khiabani, A., B. Yarmand, and M. Mozafari, Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2019. 360: p. 153-171.
- [23]. Guo, H.F., et al., Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied Surface Science*, 2006. 252(22): p. 7911-7916.
- [24]. Kheirkhah, M., et al., Surface modification of stainless steel implants using nanostructured forsterite (Mg₂SiO₄) coating for biomaterial applications. *Surface and Coatings Technology*, 2015. 276: p. 580-586.
- [25]. Seyfoori, A., et al., Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 142(1): p. 87-94.
- [26]. Jönsson, M., D. Persson, and D. Thierry, Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*, 2007. 49(3): p. 1540-1558.

- [27]. Rong, M., et al., A Label-Free Fluorescence Sensing Approach for Selective and Sensitive Detection of 2,4,6-Trinitrophenol (TNP) in Aqueous Solution Using Graphitic Carbon Nitride Nanosheets. *Analytical Chemistry*, 2015. 87(2): p. 1288-1296.
- [28]. Chaharmahali, R., A. Fattah-Alhosseini, and H. Esfahani, Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020. 8(1): p. 39-49.
- [29]. Toorani, M., et al., Role of lanthanum nitrate in protective performance of PEO/epoxy double layer on AZ31 Mg alloy: Electrochemical and thermodynamic investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. 53: p. 213-227.