

بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر رفتار ساختاری، چسبندگی و خوردگی پوشش HA/ZrN بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 ایجاد شده به روش کندوپاش پرتو یونی

سید رحیم کیا حسیني^{۱*}، مجید مجتهدزاده لاریجانی^۲، عبدالله افشار^۳، مردعلی یوسفپور^۴

^۱ دانشکده فنی و مهندسی، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران
^۲ پژوهشکده کاربرد پرتوها، مرکز تحقیقات علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران
^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
^۴ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

* نویسنده مسئول: rkiahoseyni@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۲۴

چکیده

در این تحقیق سعی گردید با استفاده از روش کندوپاش پرتو یونی، پوشش بهینه ZrN با ضخامت $1\ \mu\text{m}$ در دمای 400°C بر روی زیر لایه AZ91 ایجاد و سپس پوشش HA در زمان ثابت ۳۶۰ دقیقه در دماهای 150°C ، 200°C ، 250°C ، 300°C و 350°C بر روی آن لایه نشانی گردد. نتایج حاصل از پروفایلمتری و بررسی چسبندگی لایه‌های HA/ZrN به زیر لایه به روش نفوذ فرو رونده دستگاه سختی سنج نشان داد که، از دمای 150°C تا 300°C ضخامت از $8/1\ \mu\text{m}$ به $3/3\ \mu\text{m}$ کاهش و نسبت dp/dr از $0/07$ به $0/2\ \text{kg}/\mu\text{m}$ افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس به روش ویلیامسون - هال نشان داد که با افزایش دمای لایه نشانی تا 300°C رشد دانه روند صعودی دارد و اندازه دانه به $0/36\ \mu\text{m}$ می‌رسد ولی با افزایش دما تا 350°C به $0/12\ \mu\text{m}$ کاهش می‌یابد. بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که پتانسیل خوردگی تمام نمونه‌ها بسیار نزدیک به زیر لایه AZ91 یعنی حدود $1/54\ \text{Volt vs. SCE}$ و دانسیته جریان خوردگی در نمونه لایه نشانی شده در دمای 300°C کمترین مقدار یعنی حدود $0/33\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌باشد.

کلمات کلیدی: بیومواد، چسبندگی، فرار ذرات، پتانسیل خوردگی، جریان خوردگی؛

The Effect of Substrate Temperature on Structural, Adhesion and Corrosion Behavior of HA / ZrN Coated AZ91 Magnesium Alloy Created by Ion Beam Sputtering

S. R. Kiahosseini^{1*}, M. M. Larijani², A. Afshar³, M. A. Yousefpour⁴

¹ Department of Engineering, Damghan Branch, Islamic Azad University, Damghan, Iran.

² Radiation Applications Research school, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

³ Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

⁴ Department of Material Science and Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

* Corresponding Author: rkiahoseyni@yahoo.com

Submission: 2017, 01, 20 Acceptance: 2017, 07, 17

Abstract

In this study, the ion beam sputtering method was used to deposit the optimized ZrN coating with 1 μm thickness on AZ91 magnesium alloy at 400 °C and then the HA coatings were created on them at temperatures of 150 °C, 200, 250, 300, and 350 °C for 360 minutes. The profilometry and indentation methods for thickness and film adhesion evaluation showed that, from 150 to 300 °C the thickness decreases from 8.1 μm to 3.3 μm and dp/dr ratio increases from 0.07 to 0.2 kg/ μm . The analysis of the x-ray diffraction pattern by Williamson - Hall method showed that, by increasing the temperature to 300 °C the grain growth is dominated therefore the grain size reaches to 0.36 μm , but with increasing the temperature to 350 °C, grain size decreases to 0.12 μm . The potentiodynamic polarization test showed that, all coated samples have corrosion potential close to AZ91 about 1.54 Volt vs. SCE and the corrosion current density in the deposited samples at 300°C showed the minimum current density about 0.33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Keywords: biomaterials, adhesion, particles escape, corrosion potential, corrosion current;

۱ - مقدمه

یکی از تحقیقات مهم در حوزه علوم پزشکی، توسعه مواد کاشتنی تجزیه پذیر زیستی (biodegradable) می باشد. منیزیم و آلیاژهای آن از مواد زیست تجزیه پذیری هستند که به جز دانسته کم، نسبت استحکام به وزن بالایی دارند و همچنین دارای مدول الاستیک مشابه استخوان انسان می باشند (۵۰-۴۰ Gpa) [۱]. متأسفانه خوردگی سریع آلیاژ منیزیم در محلول دارای یون کلر مانند محلول بدن انسان یا پلاسمای خون مشکل ساز است. با توجه به پیشرفت های اخیر در خصوص خوردگی آلیاژ منیزیم، کنترل خوردگی این آلیاژ با استفاده از پوشش های زیست سازگار ممکن می باشد [۱].

ترکیبات فسفات کلسیم (CaP) به عنوان مواد زیست سازگار مورد استفاده قرار می گیرند. زیست فعال بودن خاصیتی از سطح ماده است که باعث افزایش به هم پیوستگی بافت نرم و سخت می شود. مکانیزم زیست فعالی به این صورت است که تجزیه و انحلال جزئی صورت می گیرد و یون در محیط بدن آزاد می گردد و باعث بالا رفتن غلظت کلسیم، فسفات و رسوب آپاتیت بیولوژیکی در سطح سرامیک می گردد. این لایه آپاتیت شکل گرفته در محیط بدن حاوی ملکول های بیولوژیکی مختلفی است و به وسیله سلول های استخوان ساز حمل می شود و در تولید و ترمیم استخوان اصلی کمک می کند [۲].

به دلیل اینکه ترکیبات فسفات کلسیم سرامیکی هستند لذا رفتار ترد و خواص مکانیکی ضعیفی دارند و به عنوان مواد کاشتنی از کارآیی مناسبی برخوردار نمی باشند. در نتیجه از این مواد به عنوان پوشش زیست فعال بر روی مواد کاشتنی فلزی استفاده می گردد. یکی از ترکیبات خانواده فسفات کلسیم هیدروسی آپاتیت (HA) با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6OH$ می باشد که اولین بار توسط Osborn و Furlong [۲ و ۳] با موفقیت مورد استفاده قرار گرفت.

هنگامی که موادی نظیر هیدروکسی آپاتیت و بتاتریکلسیم فسفات (β -TCP) در بدن قرار می گیرند با محلول داخل بدن، سلول ها و بافت ها واکنش انجام می دهند [۲، ۴-۶].

خواص هیدروکسی آپاتیت طوری است که به عنوان مواد کاشتنی متخلخل در قسمت هایی از بدن که تحت نیروی کمتری قرار دارند، استفاده می شود و همچنین به عنوان پوشش مواد کاشتنی فلزی کاربرد دارد. زیست سازگاری و نحوه عمل HA به عنوان یک قالب مناسب برای شکل گیری و رشد بافت استخوان، باعث شده تا در پوشش مواد کاشتنی فلزی توجه خاصی به آن معطوف گردد. بعد از کاشت پروتزا (ایمپلنت ها)، تماس سطحی خیلی نزدیکی بین پروتز فلزی و بافت استخوان اطراف برقرار می شود و استخوان در این فضا رشد

می کند. پس مواد کاشتنی فلزی که با HA زیست فعال پوشش داده شده اند، سریع تر با بافت استخوانی اطراف اتصال برقرار می کنند [۷]. کاربرد پوشش HA بر روی مواد کاشتنی فلزی باعث ایجاد ترکیبی از استحکام و چقرمگی به همراه ویژگی زیست فعالی می شود. این پوشش می تواند رشد استخوان اطراف ماده کاشتنی را زیاد کند و اتصال شیمیایی با استخوان برقرار نماید. پوشش HA می تواند مقاومت به خوردگی مواد کاشتنی فلزی را در محیط بدن انسان افزایش دهد. با کاهش آزادسازی یون فلزی و انطباق خوب به وسیله پیوند شیمیایی، خوردگی ماده کاشتنی کاهش می یابد [۷].

نتایج آزمایش ها از کاربرد پوشش ایجاد شده بر روی مواد کاشتنی فلزی در محیط بدن نشان داده است که چسبندگی ضعیف لایه به زیرلایه ضعیف می باشد [۷-۹]. فرآیندهای صنعتی رایج مورد استفاده برای ایجاد رسوب فسفات کلسیم یا هیدروکسی آپاتیت بر روی مواد کاشتنی فلزی، روش پلاسما اسپری یا پلاسما اسپری قوسی می باشد. عیب بزرگ پلاسما اسپری برای ایجاد پوشش HA، خواص مکانیکی ضعیف است و این پوشش چسبندگی ضعیفی دارد [۲].

پیشرفت های زیادی برای ساخت سرامیک های بیوکامپوزیت صورت گرفته است مثلاً پوشش های چند لایه مانند پوشش HA که با ذرات ZrO_2/SiO_2 تقویت شده است [۱۰]. استفاده از لایه واسط و روش لایه نشانی کندوپاش می تواند باعث کاهش تنش های فصل مشترکی گردد و در نتیجه بهبود پوشش HA/ZrN بر روی آلیاژ زیست سازگار AZ91 گردد. Choe و همکارانش [۱۱] رفتار خوردگی پوشش HA/ZrN ایجاد شده به روش RF-Sputtering را با پوشش HA/TiN با ضخامت و شرایط لایه نشانی یکسان بر روی آلیاژ Ti در محلول ۰/۹% NaCl بررسی نموده اند. آنها مشاهده کرده اند که رفتار خوردگی نمونه هایی که دارای لایه واسط ZrN هستند به مراتب بهتر از نمونه های HA/TiN می باشد.

در تحقیق حاضر پوشش HA/ZrN بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 ایجاد شد و تاثیر دمای لایه نشانی بر روی ضخامت، رفتار ساختاری، چسبندگی و خوردگی لایه HA مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی زیرلایه

در این تحقیق آلیاژ منیزیم AZ91 مطابق با استاندارد ASTM B80-01 با ابعاد $1 \times 5 \times 20$ cm³ درون ماسه ریخته گری شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91 مورد استفاده به وسیله دستگاه کوانتومتر در سه نقطه متفاوت مشخص گردید. میانگین نتایج حاصل از

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه AZ91 استاندارد و آلیاژ مورد استفاده (اعداد بر حسب درصد وزنی ارائه شده است)

عنصر	AL	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Mg
استاندارد	۸/۱-۹/۳	۰/۱۳-۰/۳۵	۰/۴-۱	<۰/۳	<۰/۱	<۰/۰۱	درصد باقیمانده
زیرلایه	۹/۳	۰/۱۴	۰/۹۶	۰/۰۴	<۰/۰۰۳	<۰/۰۱	درصد باقیمانده

در این رابطه $\Delta K = 2 \cos \theta \beta C / \lambda$ ، βC پهنای پیک در نصف ارتفاع، θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه CuK_{α} (1.54Å) و $K = 2 \sin \theta / \lambda$ می باشد.

جهت بررسی توپوگرافی و آنالیز عنصری پوشش های HA، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) Hitachi S4160 مدل (EDS) مجهز به طیف سنج پراش پرتو ایکس استفاده گردید.

به منظور بررسی چسندگی لایه ها به زیر لایه از روش عامل فرورونده مطابق با تحقیق کیم و همکارانش [۱۳] استفاده گردید.

جهت بررسی رفتار خوردگی نمونه ها، از دو روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر استفاده گردید. برای این منظور از دستگاه پتانسیو استات مدل EG&G A273 استفاده شد. از یک میله پلاتینی به قطر ۲mm و طول ۴mm به عنوان الکترود شماره شده استفاده شد. برای اندازه گیری پتانسیل نیز از الکترود کالومل اشباع (SCE) استفاده گردید. در تمام آزمون های الکتروشیمیایی انجام شده در این تحقیق، سطح نمونه ای که در معرض محیط خورنده قرار می گیرد برابر با 0.8 cm^2 است. قبل از شروع هر آزمایش برای رسیدن به پایداری مناسب، نمونه ها به مدت ۱ ساعت در محلول آزمایش قرار داده شدند. و در نهایت در محدوده پتانسیل ۰/۲ تا ۰/۵+ ولت نسبت به OCP با سرعت روبش ۱mV/sec مورد ارزیابی قرار گرفتند. تجزیه و تحلیل منحنی های پتانسیودینامیک به وسیله رسم شیب تافل در مناطق خطی منحنی پلاریزاسیون انجام گرفت و مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) استخراج شد. در نهایت روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر و در محدوده نوسان ۱۰mHz - ۱۰۰kHz با دامنه نوسان ۱۰mV انجام گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از ضخامت سنجی پوشش HA لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه به روش پروفایلمتری در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می گردد با افزایش دمای زیرلایه، ضخامت لایه HA کاهش می یابد. در لایه نشانی به روش کندوپاش، ذرات رسوب داده شده بر روی سطح، با توجه به انرژی خود، نوساناتی را انجام

کوانتومتری، به همراه محدوده ترکیب شیمیایی استاندارد ASTM در جدول ۱ آورده شده است.

زیرلایه های AZ91 انتخاب شده، با ابعاد $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$ برش زده شدند و به وسیله سنباده های مختلف تا شماره ۵۰۰۰ تحت عملیات آماده سازی سطحی قرار گرفتند و در نهایت پولیش شدند. به منظور انجام عملیات چربی زدایی، ابتدا سطح نمونه ها به وسیله اتانول تمیز شدند و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در محلول اتانول و استون با کمک امواج فراصوتی چربی گیری و در نهایت به وسیله دمش گاز آرگون به عنوان یک گاز خنثی خشک گردیدند.

۲-۲- فرآیند لایه نشانی

عملیات لایه نشانی به روش رسوب تبخیر فیزیکی به وسیله کندوپاش پرتو یونی انجام گرفت. به منظور ایجاد پوشش ZrN از هدف زیرکونیوم خالص استفاده گردید و گاز یونیزه شونده آرگون و نیتروژن با نسبت ۵۰-۵۰ در فشار کاری $10^{-3} \times 8 \text{ Pa}$ باعث جدایش ذرات Zr از هدف شده و طی واکنش با نیتروژن، ترکیب ZrN بر روی زیرلایه های با دمای 400°C به مدت ۱۲۰ min با ضخامت $1 \mu\text{m}$ رسوب داده شد.

به منظور تهیه هدف HA، پودر استاندارد آن در یک قالب استوانه ای با قطر ۸cm با نیروی ۳۰ تن پرس گردید. سپس پوشش HA بر روی نمونه به وسیله گاز یونیزه شونده Ar در فشار کاری $10^{-3} \times 1/6 \text{ Pa}$ و در زمان ۳۶۰ دقیقه و دماهای 150°C ، 200°C ، 250°C ، 300°C و 350°C بر روی پوشش های ZrN ایجاد گردید.

۲-۳- مشخصه یابی

ضخامت پوشش نمونه های لایه نشانی شده توسط دستگاه ضخامت سنج (پروفایلمتر) مدل DEKATAK3 اندازه گیری شد. به منظور در بررسی ساختار بلوری پوشش های HA، از دستگاه پراش پرتو ایکس با زاویه خراشان^۱ (GIXRD) مدل X'Pert PRO MPD ساخت کارخانه PANalytical کشور هلند در سال ۲۰۰۹ با زمان توقف اسکن 0.02° و زمان هر توقف ۱ ثانیه و زاویه 2θ روبش از 20° تا 80° استفاده گردید. اندازه دانه و کرنش بلورها با استفاده از

$$(1) \text{ رابطه ویلیامسون - هال [۱۲] بد } \left(\frac{0.9}{d_{\text{WH}}} \right)^2 + 4e^2 K^2$$

نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

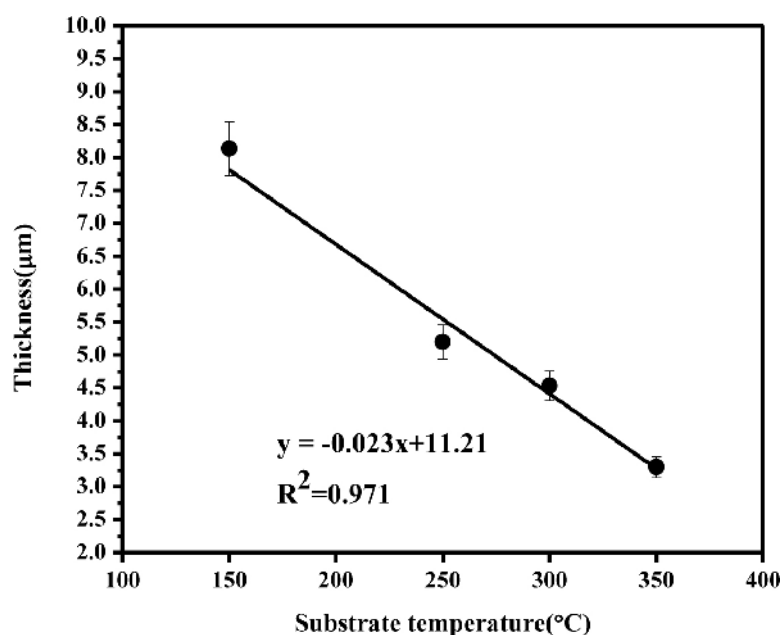
با توجه به استاندارد PDF:01-84-0814، اندیس مربوط به پیک‌های HA مشخص گردیده است. مشاهده می‌گردد که ساختار پوشش HA در نمونه‌ای که در دمای 150°C لایه‌نشانی شده است کاملاً آمورف می‌باشد. از طرفی به دلیل اینکه در این دما ضخامت لایه HA بیشتر از سایر نمونه‌ها است ($1\text{ }\mu\text{m}$) لذا پرتو ایکس فرود آمده بر روی سطح، با ZrN و AZ91 برخورد نمی‌کند، در نتیجه اثری از پیک‌های ZrN و AZ91 نیز در این الگوی پراش قابل مشاهده نیست. در این دما ذرات رسوب کرده بر روی سطح انرژی کافی برای لغزش بر روی سطح (مکانیزم انتشار سطحی) و مهاجرت به مکان‌های بلوری هگزاگونال را ندارند لذا در مکانی که رسوب کرده‌اند مستقر می‌گردند و تشکیل دانه‌های ریز می‌دهند که ساختار حاصل کاملاً آمورف شده است. افزایش دمای لایه‌نشانی باعث حرکت مرز دانه‌ها و اتم‌های سطحی گشته که نتیجه آن رشد دانه‌های بلوری و افزایش اندازه آن‌هاست [۱۶].

Alvarez-F و همکارانش [۱۷] پوشش $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ را بر روی شیشه به وسیله کندوپاش مگنترونی با فرکانس رادیویی لایه‌نشانی کردند. آنها مشاهده نمودند که لایه ایجاد شده در دمای محیط آمورف می‌باشد و با انجام عملیات حرارتی در دمای $300-350^{\circ}\text{C}$ به ساختار بلوری تبدیل می‌گردد. آنها بیان داشته‌اند که تبدیل ساختار آمورف به بلوری بر روی خواص آن تأثیر چشمگیری داشته است [۱۷].

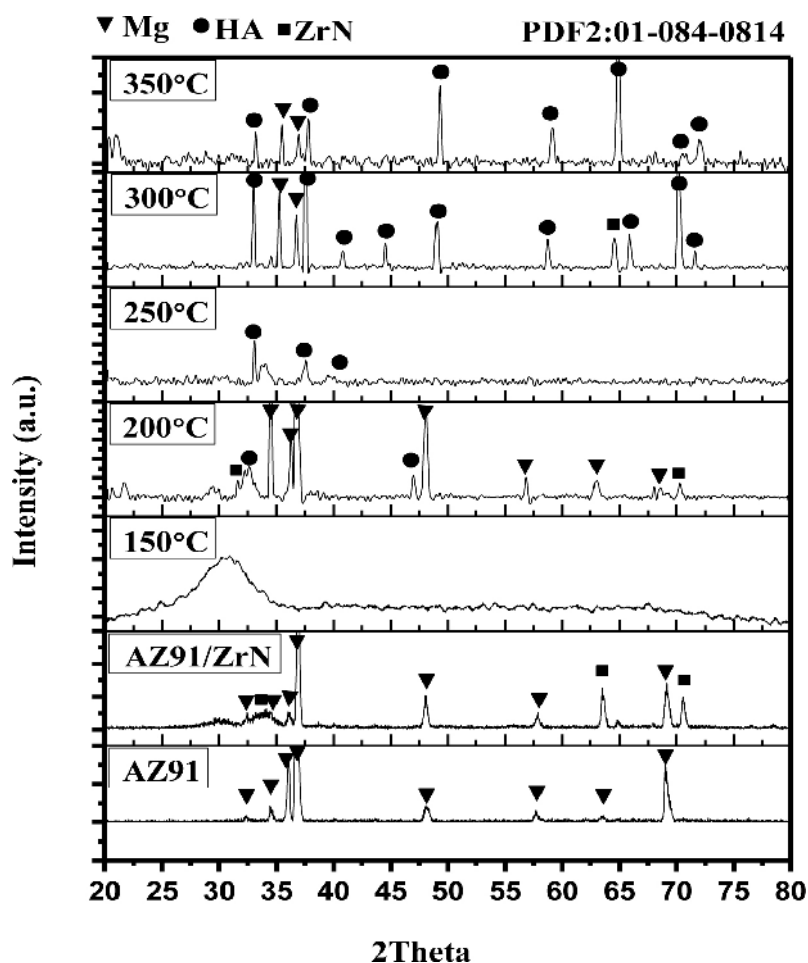
در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای 200°C ، پیک‌هایی که نام‌گذاری

می‌دهند تا انرژی خود را کاهش دهند و بتوانند خود را به مکان مناسب برای استقرار برسانند. با افزایش دما، انرژی‌ای که باعث نوسان و لغزش ذره بر روی سطح می‌شود، در زمان طولانی‌تری کاهش می‌یابد، لذا ذرات توانایی لازم برای انتشار سطحی را دارا هستند و نیز مرز دانه توانایی تحرک بیشتری را خواهد داشت. در نتیجه با افزایش دما بر اثر دو پدیده انتشار سطحی و حرکت مرز دانه، تراکم پوشش افزایش یافته و در نتیجه ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که چنانچه دما به اندازه کافی بالا باشد که ذره بتواند در درون لایه‌های اولیه شکل گرفته شده رسوب کند، نرخ کاهش ضخامت، کمتر خواهد شد. زیرا ذرات به جای فرار از سطح، به درون لایه نفوذ می‌کنند. همان‌طور که در نتایج بدست آمده مشاهده می‌گردد، نرخ کاهش ضخامت لایه HA با دمای زیرلایه به صورت خطی می‌باشد، پدیده‌هایی نظیر تراکم لایه و نفوذ ذرات در لایه باعث کاهش نرخ رشد ضخامت شده و در نهایت در زمان ثابت با افزایش دمای لایه نشانی به دلیل افزایش این دو پدیده، ضخامت لایه کاهش می‌یابد [۱۴].

البته در تحقیقی از Buuren و همکارانش در مورد اثر ضخامت بر میزان تبخیر لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی GaAs بیان شده است که افزایش ضخامت باعث می‌شود که تبخیر لایه در دمای بیشتری اتفاق بیافتد [۱۵]. از این نتایج میتوان استدلال کرد که دمای بالاتر توان فرار ذرات از روی سطح را افزایش می‌دهد. با توجه به اینکه در حین کندوپاش، لایه ایجاد شده ضخامت کمی دارد، افزایش دما میتواند باعث تشدید تبخیر ذرات رسوب کرده بر روی سطح شده و در نهایت ضخامت لایه کاهش می‌یابد. با توجه به این که بیشترین دمای لایه‌نشانی در تحقیق حاضر 300°C بوده است که نسبتاً دمای کمی می‌باشد، در نتیجه تأثیر تبخیر لایه بر روی ضخامت پوشش چندان موثر نبوده است.



شکل ۱- منحنی تغییرات ضخامت پوشش HA بر حسب دمای زیرلایه به مدت ۳۶۰ دقیقه.



شکل ۲- منحنی الگوی پراش پرتو ایکس و اندیس صفحات بلوری مربوط به نمونه های AZ91/ZrN/HA لایه نشانی شده در زمان ۳۶۰ دقیقه در دماهای مختلف، (الف) ۱۵۰°C، (ب) ۲۰۰°C، (ج) ۲۵۰°C، (د) ۳۰۰°C، (ه) ۳۵۰°C.

بررسی منحنی های حاصل از پراش پرتو ایکس به روش ویلیامسون - هال به منظور تعیین اندازه دانه و ریز کرنش شبکه، در شکل ۳ نشان داده شده است. از نقاط بدست آمده بهترین خط عبور داده شد که معادله هر خط در داخل منحنی قابل مشاهده است. از آنجا که در روش پراش پرتو ایکس، فقط از صفحات بلوری پراش انجام می گیرد، لذا امکان بررسی نمونه های لایه نشانی شده در دمای ۲۱°C و ۵۵۰°C به دلیل آمورف بودن یا ساختار دانه ریز لایه HA وجود نداشت.

اندازه دانه های بلوری نمونه های لایه نشانی شده در دماهای ۲۵۰°C، ۳۰۰°C و ۳۵۰°C در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می گردد با افزایش دمای لایه نشانی تا ۳۰۰°C، اندازه بلورها رشد می یابد، زیرا ذرات رسوب کرده در این دما انرژی جنبشی کافی جهت لغزش بر روی سطح و پیوستن به جوانه های در حال رشد را دارند، لذا اندازه دانه ها افزایش می یابد.

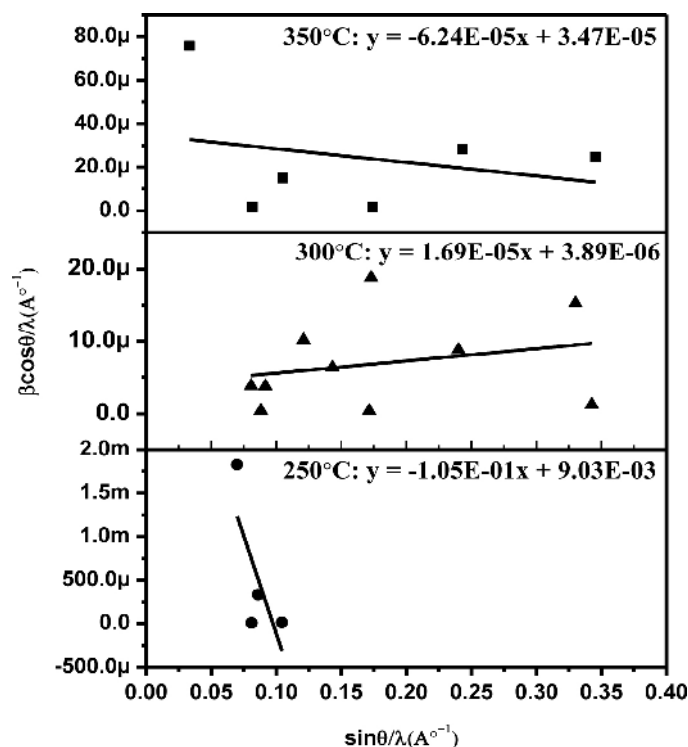
در دمای ۳۵۰°C، به دلیل تشدید پدیده فرار ذرات از سطح و کاهش ضخامت لایه، نرخ رشد دانه های بلوری کاهش می یابد،

نشده اند مربوط به منیزیم می باشند. همان طور که مشاهده می گردد، در این نمونه پیک های مربوط به HA بسیار ضعیف می باشند. بازرسی چشمی نشان داد که در این نمونه، پوشش به زیرلایه چسبندگی کافی را دارا نبوده، لذا پوشش از سطح جدا گردیده بود. از آنجا که دما بر روی چسبندگی لایه به زیرلایه تأثیر گذار است، در دمای ۲۰۰°C، امکان ایجاد لایه موثر نشد.

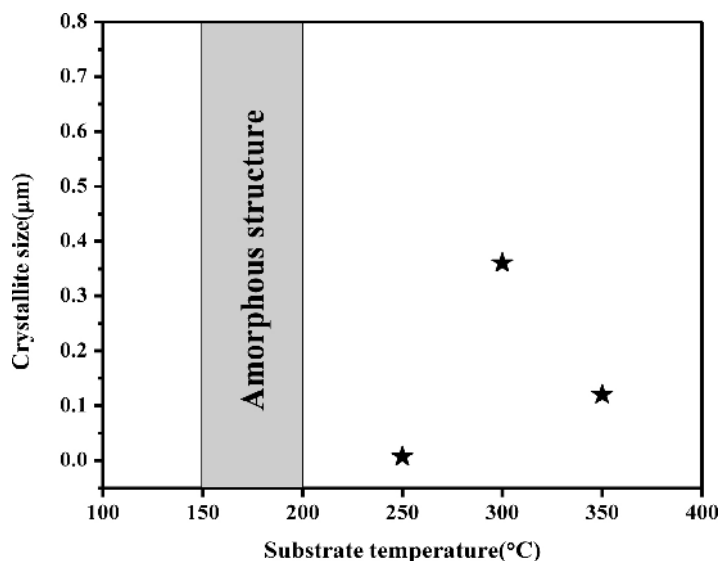
در دمای ۲۵۰°C پیک های HA قابل مشاهده هستند که با توجه به اینکه صفحه (۳۰۱) در استاندارد PDF:01-84-0814 دارای شدت نسبی ۶۱/۵٪ است، لذا می توان نتیجه گرفت که رشد لایه در این دما به صورت ترجیحی و در جهت صفحات (۳۰۱) بوده است. با افزایش دمای لایه نشانی تا ۳۰۰°C، جهت رشد صفحات بلوری HA به (۱۳۰) که دارای شدت استاندارد ۰/۵ است تغییر می یابد. در دمای ۳۵۰°C جهت رشد لایه به (۱۱۵) تغییر می یابد. تغییر جهت رشد ترجیحی بلورهای پوشش HA نشان می دهد که افزایش دما و امکان تحرک بیشتر ذرات بر روی سطح، می تواند رشد ترجیحی را ایجاد نماید.

کرنش در شبکه بلوری می گردد. با افزایش دمای لایه نشانی تا 300°C و 350°C ، به دلیل امکان تنش زدایی در لایه، از میزان کرنش پسماند کاسته می شود و تقریباً برابر با صفر می باشد. در دماهای بالا تحرک نابجایی ها افزایش یافته [۱۹] در نتیجه دانسیته نابجایی ها کاهش می یابد که باعث کاهش ریزکرنش شبکه خواهد شد.

لذا دانه های ریزتری در پوشش شکل می گیرند. نتیجه مشابهی در تحقیق Cho برای پوشش Cu_3N گزارش شده است [۱۸]. نتایج حاصل از محاسبه ریزکرنش بلوری پوشش HA در دماهای مختلف لایه نشانی شکل ۵ نشان داده شده است. در دمای 250°C ، کرنش ایجاد شده از نوع فشاری است. زیرا در این دما انرژی ذرات برای تحرک و تنش زدایی کافی نمی باشد در نتیجه باعث



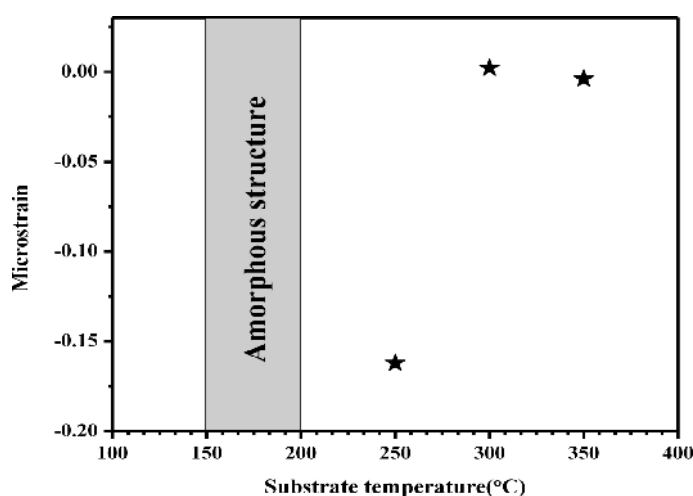
شکل ۳- منحنی های ویلیامسون - هال حاصل از نتایج پراش پرتو ایکس پوشش های HA در دماهای مختلف لایه نشانی به مدت ۳۶۰ دقیقه.



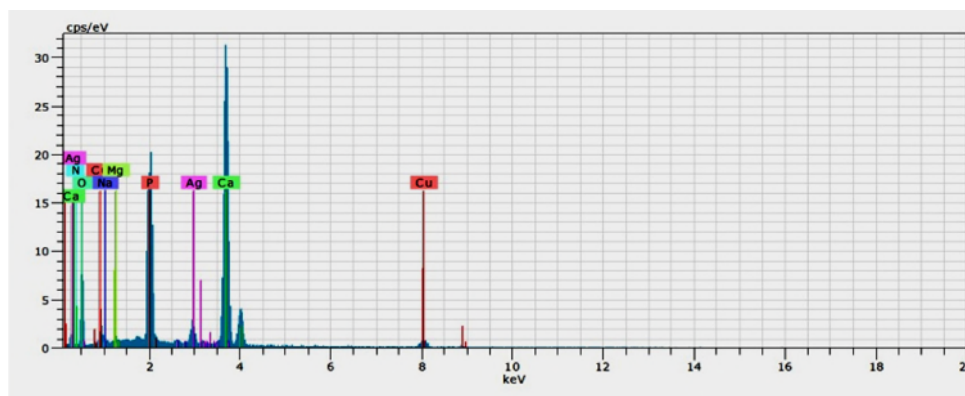
شکل ۴- منحنی تغییرات اندازه بلورهای پوشش HA نسبت به دمای لایه نشانی به مدت ۳۶۰ دقیقه.

اتم فسفر [۲۲] به دلیل وزن اتمی کمتر نسبت به کلسیم، از سطح زیرلایه موجب می‌گردد که نسبت بیشتری از کلسیم بر روی سطح باقی بماند. همین امر می‌تواند در عدم استوکیومتری بودن پوشش HA تأثیرگذار باشد. در تحقیق Stoica و همکارانش نیز با انجام کندوپاش HA، نسبت استوکیومتری حاصل نگردیده است ولی در همین تحقیق، با استفاده از روش سل - ژل، پوشش HA استوکیومتری ایجاد شده است [۲۳].

نتایج بدست آمده از آنالیز نیمه کمی پوشش HA لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف در شکل ۶ (پوشش HA در دمای 300°C به مدت ۳۶۰ دقیقه) و جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که پوشش‌های HA در این شرایط نیز دارای نسبت $\text{Ca/P} \approx 1/7 - 1/8$ می‌باشند. همان‌طور که در بخش بررسی زمان لایه‌نشانی ذکر گردید، امکان ایجاد پوشش HA با نسبت استوکیومتری $1/67$ بسیار دشوار است [۲۰، ۲۱]. در این قسمت نیز پدیده فرار بیشتر



شکل ۵- منحنی تغییرات میکروکرنش در لایه HA نسبت به دمای لایه نشانی به مدت ۳۶۰ دقیقه.



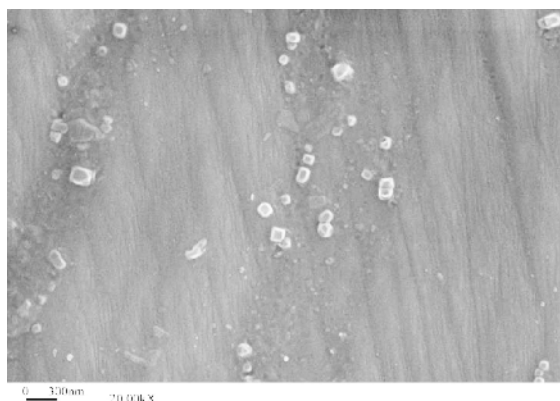
شکل ۶- منحنی نتایج حاصل از EDS مربوط به پوشش HA لایه نشانی شده در زمان ۳۶۰ دقیقه در دمای 300°C .

جدول ۲- درصد اتمی کلسیم و فسفر و نسبت آنها در پوشش HA ایجاد شده در دماهای مختلف زیرلایه به مدت ۳۶۰ دقیقه

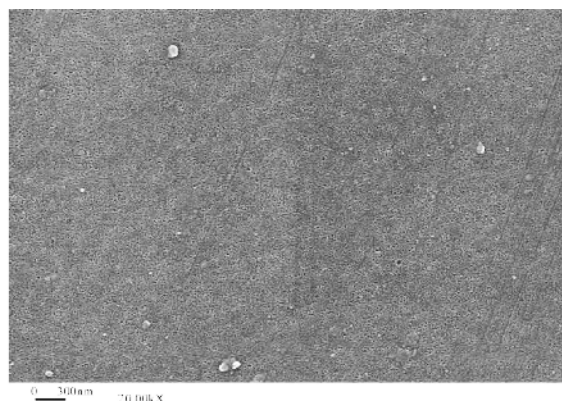
نسبت Ca/P	P (At%)	Ca (At%)	دمای لایه‌نشانی ($^{\circ}\text{C}$)
۱/۷۰	۱۸/۰۰	۳۰/۵۴	۱۵۰
۱/۷۲	۲/۲۴	۳/۸۵	۲۰۰
۱/۸۱	۵/۵۹	۱۰/۱۲	۲۵۰
۱/۷۳	۱۶/۴۸	۲۸/۵۶	۳۰۰
۱/۷۴	۱۵/۶۶	۲۷/۳۱	۳۵۰

چون پوشش HA در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای 150°C دارای ساختار آمورف است، در نتیجه دارای یکنواختی بیشتری نیز نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. در این پوشش ریز حفره‌هایی دیده می‌شود که ناشی از عدم تحرک مناسب ذرات بر روی سطح جهت تکمیل پوشش است. در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای 200°C ، لایه به طور تقریباً کامل از سطح جدا شده است و آنچه در تصویر دیده می‌شود جزیره‌های باقیمانده از پوشش HA می‌باشد.

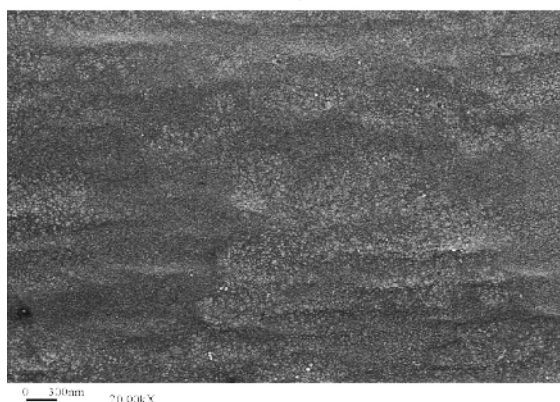
تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای مختلف و زمان لایه‌نشانی ۳۶۰ دقیقه در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش دمای لایه‌نشانی و کاهش ضخامت از یکنواختی لایه کاسته شده و لایه سطحی زبرتری شکل گرفته است. مشاهده می‌گردد که نمونه لایه‌نشانی شده در دمای 150°C دارای سطحی یکنواخت می‌باشد. طبق نتایج Iwatsubo، لایه آمورف دارای یکنواختی بیشتری نسبت به لایه‌های بلوری می‌باشد [۲۴].



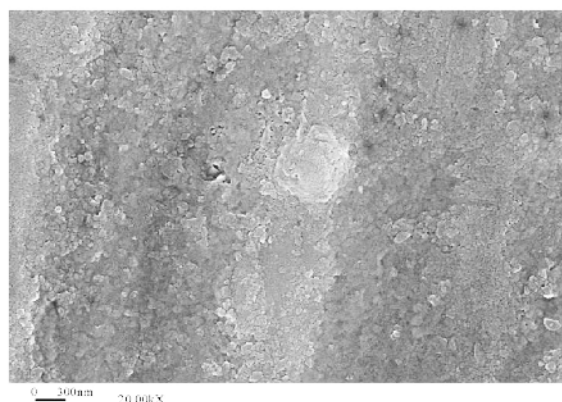
ب



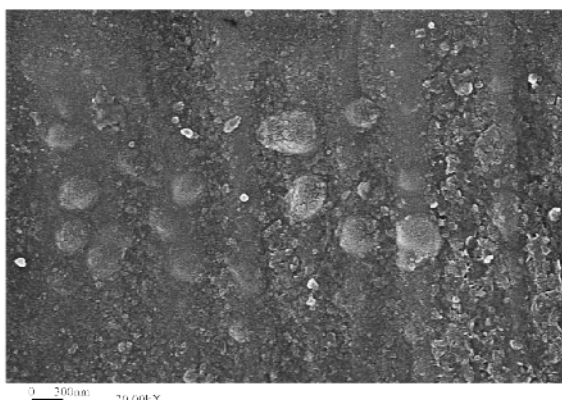
الف



د



ج



ه

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی SEM از سطح پوشش HA در زمان ۳۶۰ دقیقه و دماهای مختلف لایه‌نشانی، الف) 150°C (ب) 200°C (ج) 300°C (د) 350°C (ه).

ولی به دلیل انرژی جنبش زیاد، نمی‌توانند در آن مکان استقرار یابند، در نتیجه یا سطح را ترک می‌کنند و یا در مکان نامناسبی استقرار می‌یابند. نتایج بدست آمده در پراش پرتو ایکس نیز در مورد این نمونه نشان می‌دهد که شدت پیک‌ها کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش بلورینگی پوشش در دمای 350°C می‌باشد. از طرفی در تصاویر SEM مناطق تاول ماندگی مشاهده شده که احتمالاً ناشی از تجمع اکسیژن و فسفر در زیرلایه هستند. همین مسأله بر روی کاهش چسبندگی لایه به زیرلایه تأثیر گذار بوده است.

نتایج حاصل از بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه در محلول رینگر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، در هیچ کدام از نمونه‌ها رفتار روئینگی (Passive) مشاهده نمی‌گردد. در این شکل مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داده شده است. نمونه‌ای که در دمای زیرلایه 200°C لایه‌نشانی شده است، دارای منحنی پلاریزاسیون با پتانسیل منفی‌تر از سایر نمونه‌ها است و جریان خوردگی آن بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد.

نتایج حاصل از تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها به وسیله نرم افزار Corr view در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان می‌دهد که با ایجاد لایه HA در دماهای مختلف، تغییر چندانی در پتانسیل خوردگی

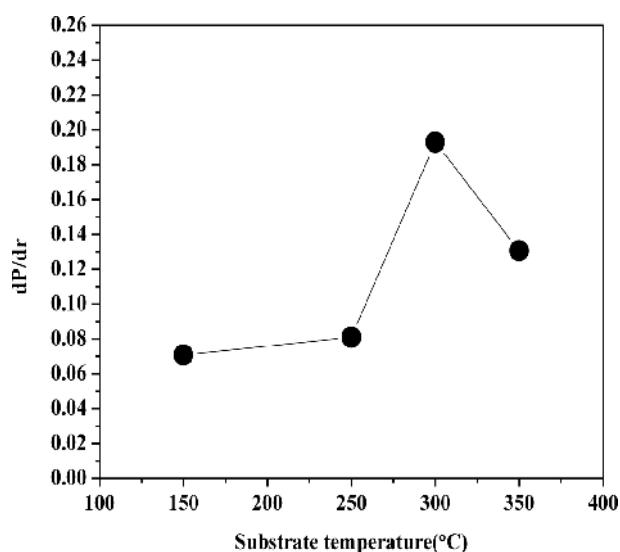
با افزایش دمای لایه‌نشانی تا 350°C ، به دلیل اینکه ذرات جنبش کافی برای لغزش بر روی سطح را دارا هستند، لذا با پیوستن به جوانه‌های در حال رشد، باعث ایجاد پوشش یکنواخت می‌گردند. در نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دمای 300°C و 350°C ، چگالی حفره‌های با افزایش دما کاهش یافته است ولی مناطق تاول ماندگی در دمای 350°C مشاهده می‌گردد که به طور غیر یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند که می‌توانند ناشی از خروج یا فرار ذراتی مانند اکسیژن و فسفر از سطح پوشش به هنگام لایه‌نشانی باشند.

نتایج حاصل از آزمون چسبندگی پوشش HA بر روی زیرلایه AZ91 نشان داده که نسبت dp/dr برابر $0.05 \text{ kg}/\mu\text{m}$ می‌باشد و طبق نتایج ذکر شده در جدول ۳ و شکل‌های ۸ و ۹ با افزایش دمای لایه‌نشانی تا 300°C به مقدار $0.2 \text{ kg}/\mu\text{m}$ افزایش می‌یابد. این رفتار به دلیل کاهش ضخامت و افزایش جنبش ذرات رسوب داده شده بر روی سطح جهت استقرار در مکان مناسب روی سطح می‌باشد. با افزایش دما لایه‌نشانی، ریز کرنش شبکه‌ای کاهش می‌یابد، لذا چسبندگی لایه به زیرلایه نیز بهبود می‌یابد.

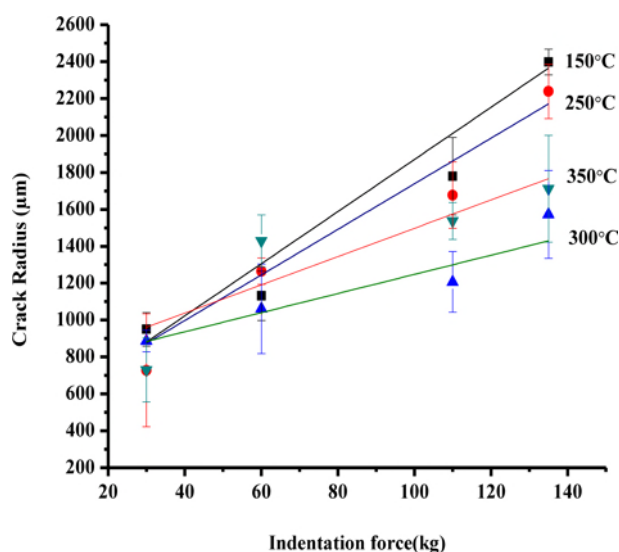
با افزایش دما در 350°C ، چسبندگی روند کاهشی می‌یابد. این رفتار ناشی از تحرک بیش از حد ذرات می‌اشد که با وجود اینکه می‌توانند به مکان‌های مناسب انرژی که اتم در آن مکان پایدارتر است، برسند

جدول ۳- مقادیر dp/dr در دماهای مختلف لایه نشانی به مدت ۳۶۰min

دمای لایه‌نشانی ($^{\circ}\text{C}$)	150°C	250°C	300°C	350°C
$dp/dr (\text{kg}/\mu\text{m})$	0.07	0.08	0.2	0.13

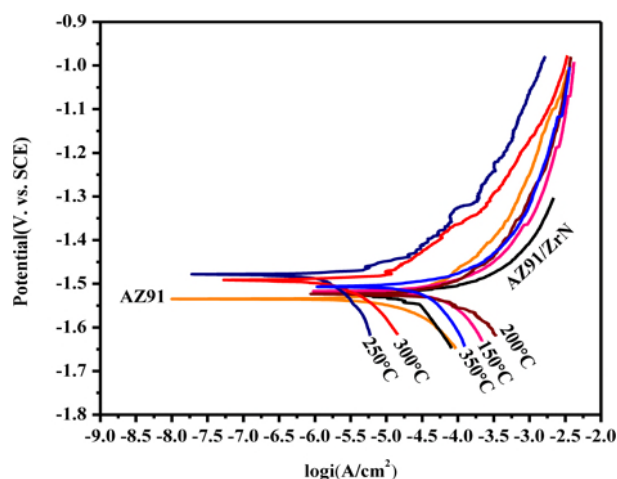


شکل ۹- منحنی تغییرات dp/dr متناسب با چسبندگی لایه HA به زیرلایه بر حسب دمای زیرلایه به مدت ۳۶۰ دقیقه لایه نشانی.

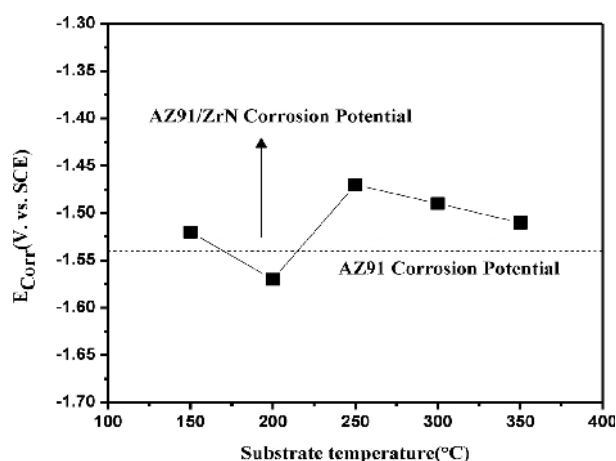


شکل ۸- منحنی شعاع ترک پوشش HA بر حسب نیروی فروبرنده سختی سنج، در دماهای مختلف زیرلایه به مدت ۳۶۰ دقیقه لایه نشانی.

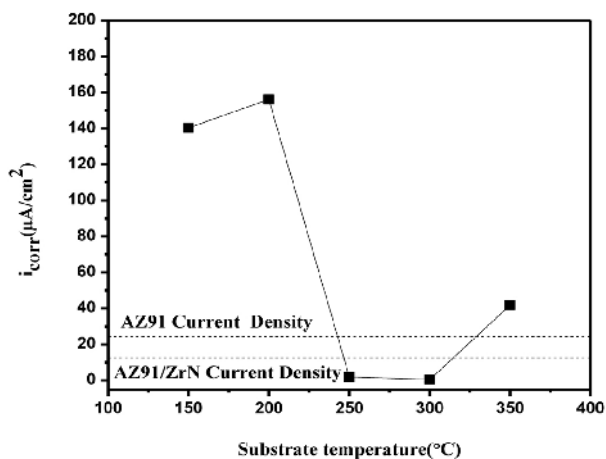
حاصل نشده است. این نتایج می تواند مبین حضور ریز حفره ها در پوشش ها باشد. ریز حفره ها به عنوان مسیرهای فعال جهت رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه می باشند، لذا پتانسیل خوانده شده مربوط به سطح AZ91 است [۲۵].



شکل ۱۰- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه های HA/ZrN/AZ91 در دماهای مختلف لایه نشانی HA به مدت ۳۶۰ دقیقه.



شکل ۱۱- تغییرات پتانسیل خوردگی نمونه های HA/ZrN/AZ91 در دماهای مختلف لایه نشانی به مدت ۳۶۰ دقیقه در محلول رینگر.



شکل ۱۲- منحنی تغییرات دانسیته جریان خوردگی نمونه های HA/ZrN/AZ91 در دماهای مختلف لایه نشانی به مدت ۳۶۰ دقیقه در محلول رینگر.

سطح زیرلایه افزایش می‌یابد و نیز شرایط برای حذف نیتروژن و تجزیه ZrN مهیا می‌گردد، لذا با کاهش ضخامت پوشش، و تجزیه بیشتر ZrN، شرایط برای کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها مهیا می‌گردد. Hellgren و همکارانش [۱۴] در تحقیقی در مورد تأثیر واکنش شیمیایی بر روی رشد و ساختار لایه CN_x ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی با فرکانس رادیویی بیان کرده‌اند که جنبش ذرات رسوب کرده بر روی سطح در ایجاد واکنش‌های شیمیایی تأثیر بسزایی دارد. به طوری که در دمای بالا این ذرات (نظیر نیتروژن) می‌توانند در لایه در حال رشد نفوذ نموده و در مکان‌های با انرژی کمتر قرار گیرند و یا با عناصر دیگر واکنش دهند و به این ترتیب بر نرخ رشد و خواص پوشش تأثیر بگذارند [۱۴، ۲۷]. به همین ترتیب امکان نفوذ در عمق یا فرار نیتروژن از سطح با افزایش دما تقویت می‌شود. آنها ثابت کرده‌اند که دمای بالاتر از ۲۰۰°C برای انجام مکانیزم نفوذ یا دفع از سطح کافی می‌باشد [۱۴]. در تحقیق حاضر، در دماهای مورد بررسی پدیده تجزیه نیتروژن و نفوذ یا فرار نیتروژن می‌تواند بر خواص خوردگی نمونه‌ها تأثیر داشته باشد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روشی از سطح نمونه‌های تخریب شده ناشی از خوردگی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد نمونه‌ای که در دمای ۱۵۰°C لایه‌نشانی شده است، به دلیل ساختار آمورف پوشش به طور یکنواخت تخریب شده است و بلورهای جزئی موجود به صورت مناطق کاتدی بر روی سطح قابل مشاهده هستند.

در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای ۲۰۰°C، به دلیل جدایش نسبتاً کامل لایه HA، نمونه تحت حمله شدید عوامل خورنده قرار گرفته است. در منحنی‌های پلاریزاسیون نیز، این نمونه بیشترین جریان خوردگی را دارا می‌باشد.

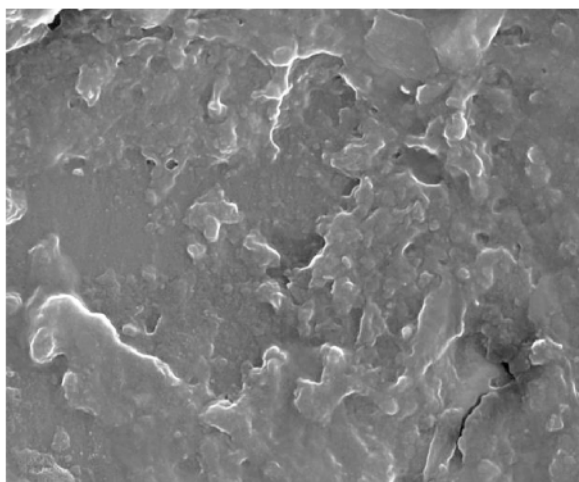
نتایج مربوط به نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای ۲۵۰°C و ۳۰۰°C نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه، و بهبود بلورینگی لایه HA، از شدت حمله خوردگی کاسته شده است و نمونه‌ها مقاومت به خوردگی بهتری را دارا می‌باشند.

و در نهایت نمونه‌ای که در ۳۵۰°C لایه‌نشانی شده است به دلیل تحرک بیش از حد ذرات بر روی سطح و فرار ذرات، ضخامت لایه به اندازه کافی نبوده است و از میزان بلورینگی کمتری برخوردار است، لذا یون‌های مهاجم به شدت لایه HA را تخریب کرده‌اند و محصولات خوردگی بر روی سطح قابل مشاهده است.

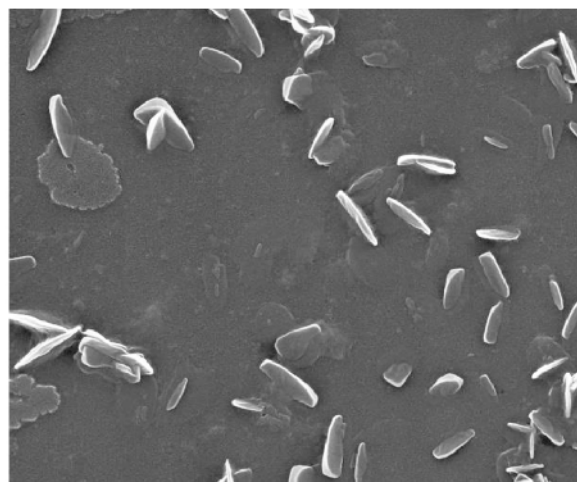
نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های لایه نشانی شده در دماهای ۱۴°C مختلف در محلول رینگر در شکل ۱۴ نشان داده شده است. نیم‌دایره نایکوئیست در این شکل‌ها به وضوح قابل مشاهده است. در اغلب منحنی‌ها سه قسمت در فرکانس بالا، متوسط و پایین قابل مشاهده است که هر قسمت مبین یک رفتار فصل مشترکی است. رفتار فصل مشترک‌ها در محلول به وسیله

دانسیته جریان خوردگی دو نمونه لایه‌نشانی شده در دماهای ۱۰۰°C و ۲۰۰°C به ترتیب حدود $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و $156 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌باشد که از دانسیته جریان خوردگی AZ91 و ZrN/AZ91 که به ترتیب حدود $24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌باشد، بسیار بیشتر است. با توجه به اینکه دما یک عامل موثر بر چسبندگی و بلورینگی لایه به زیرلایه می‌باشد، در مورد نمونه‌هایی که در دماهای ۱۰۰°C و ۲۰۰°C لایه‌نشانی شده‌اند، پوشش تأثیر متضاد در رفتار خوردگی AZ91 داشته است. در بررسی چشمی این دو نمونه مشاهده گردید که پوشش از سطح زیرلایه جدا گردیده است و چسبندگی لازم جهت ایجاد مقاومت کافی به زیرلایه را دارا نیست. البته شدت این جدایش در نمونه‌ای که در ۲۰۰°C لایه‌نشانی شده، بیشتر بود. از طرفی نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نیز نشان می‌داد که پوشش HA ایجاد شده آمورف است که همین ساختار نیز در افزایش شدت خوردگی تأثیر گذار بوده است. فاز β در آلایژ منیزیم AZ91 یک فاز کاتدی نسبت به زمینه آندی α محسوب می‌گردد که با ایجاد خوردگی گالوانیک در افزایش جریان خوردگی این آلایژ تأثیر بسزایی دارد [۲۶]. AUNG و همکارانش [۲۶] تأثیر انحلال فاز β بر روی رفتار خوردگی AZ91 را بررسی نموده‌اند. در تحقیق آنها مشاهده شده است که در دمای بالاتر از دمای اتاق، با افزایش زمان نگهداری نمونه، فاز β در زمینه حل شده و مقاومت به خوردگی آلایژ افزایش می‌یابد. آنها بیان کرده‌اند که جریان خوردگی آلایژ AZ91 در محلول ۳.۵٪ NaCl از $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ قبل از عملیات حرارتی حل سازی به $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ بعد از حل سازی در دمای ۴۲۰°C می‌رسد. در دمای کمتر از ۴۲۰°C فاز β تمایل به رسوب در مرزدهانه‌ها دارد و با افزایش زمان، مقدار آن افزایش می‌یابد [۲۶]. با توجه به بررسی چشمی لایه و نتایج خوردگی مشاهده شده از نمونه‌هایی که لایه HA به طور مناسب بر روی آن‌ها شکل نگرفته است، می‌توان نتیجه گرفت که، بیشتر بودن جریان خوردگی در این نمونه‌ها نسبت به زیرلایه، ناشی از تشکیل فاز β در دماهای لایه‌نشانی و احتمالاً تجزیه ZrN به مدت زمان ۳۶۰ دقیقه می‌باشد. لذا فاز β در نمونه‌هایی که به خوبی پوشش داده نشده‌اند، نقش کاتد را خواهند داشت که شدت خوردگی فاز α زمینه را افزایش می‌دهند.

در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای ۲۵۰°C و ۳۰۰°C کمترین دانسیته جریان خوردگی (بیشترین مقاومت به خوردگی) مشاهده گردید به طوریکه در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای ۳۰۰°C جریان خوردگی حدود ۸۰ برابر کمتر از AZ91 و حدود ۴۰ برابر کمتر از ZrN/AZ91 بود. در این دو نمونه ضخامت پوشش و چسبندگی مناسب لایه به زیرلایه در بهبود رفتار خوردگی تأثیر گذار بوده است. ولی با افزایش دمای لایه‌نشانی تا ۳۵۰°C، مقاومت به خوردگی نمونه کاهش چشم‌گیری می‌یابد و حتی جریان خوردگی از نمونه ZrN/AZ91 نیز بیشتر می‌شود. در دماهای بالا به دلیل اینکه پدیده فرار ذرات از



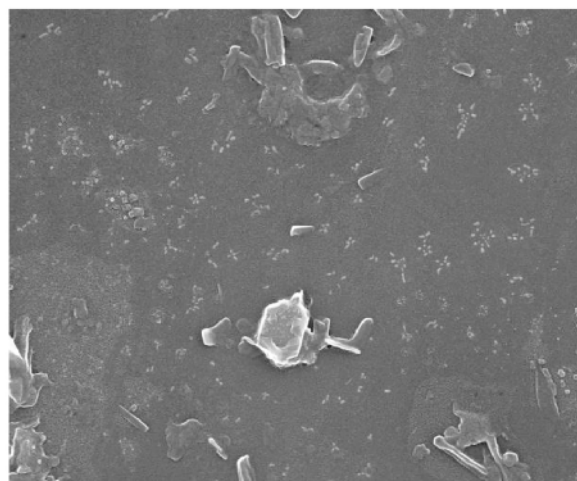
الف



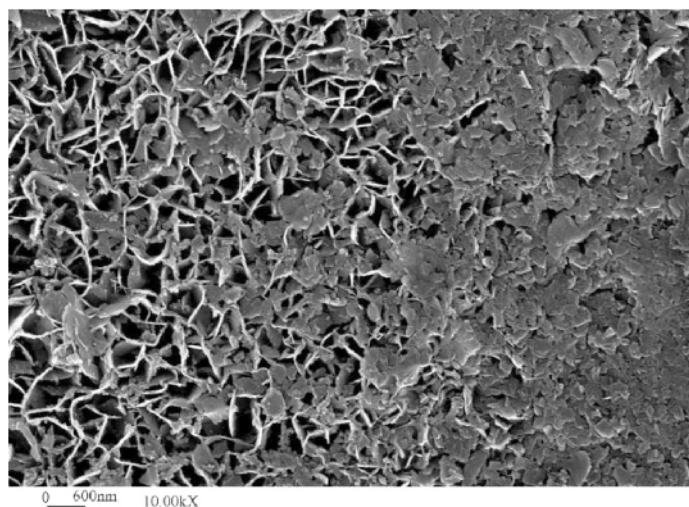
ب



ج



د



هـ

شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خورده شده پوشش HA ایجاد شده به مدت ۳۶۰ دقیقه در دماهای مختلف در محلول رینگر، ۱۵°C (الف)، ۲۰°C (ب)، ۲۵°C (ج)، ۳۰°C (د)، ۳۵°C (هـ).

دو نمونه پوشش داده شده توسط HA/ZrN در دمای لایه نشانی، HA، 150°C و 200°C دارای $n = 0.6$ هستند که این رفتار ناشی از عدم پوشش مناسب HA در این دو دما می باشد. همانطور که در بررسی XRD مشاهده گردید پوشش ایجاد شده در دمای 150°C دارای ساختار آمورف است که می تواند مسیرهای عبور مناسبی برای نفوذ یون های مهاجم به سطح زیر لایه را فراهم نماید و همچنین همانطور که قبلاً هم گفته شد، بررسی چشمی پوشش HA ایجاد شده در دمای 200°C نشان می داد که پوشش از روی سطح جدا گردیده است و یکنواختی لازم را ندارد. به همین دلیل رفتار خازن ایده آل در این پوشش ها کاهش یافته است.

در جدول ۴ مشاهده می گردد که مقاومت محلول R_1 نمونه های لایه نشانی شده در دماهای مختلف در محدوده $80-100 \Omega\text{cm}^2$ می باشد. تغییرات جزئی ایجاد شده مقاومت محلول احتمالاً ناشی از ضعیف بودن پوشش نمونه ها می باشد که خوردگی مدار باز منیزیم باعث تغییر غلظت یون ها گردیده و بر روی مقاومت نمونه ها تأثیر گذاشته است. مقاومت محلول در اکثر نمونه ها $100 \Omega\text{cm}^2$ می باشد. مقاومت پوشش نمونه های لایه نشانی شده در دمای 150°C و 200°C برابر $100 \Omega\text{cm}^2$ می باشد. به دلیل عدم پوشش مناسب HA در این دو دما، مقاومت پوشش ضعیف بوده است. مقاومت انتقال بار در این دو نمونه نیز به ترتیب $500 \Omega\text{cm}^2$ و $800 \Omega\text{cm}^2$ می باشد که نسبت به سایر نمونه ها کمتر است. با افزایش دمای لایه نشانی به 250°C و 300°C ، به دلیل افزایش چسبندگی و ضخامت بهینه لایه مقاومت پوشش به $5000 \Omega\text{cm}^2$ و $2000 \Omega\text{cm}^2$ به ترتیب افزایش می یابد. همچنین مقاومت انتقال بار به $23000 \Omega\text{cm}^2$ و $28000 \Omega\text{cm}^2$ می رسد. در نتایج پلاریزاسیون نیز مشاهده گردید که این دو نمونه مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه ها دارا هستند. با افزایش دمای لایه نشانی به دلیل فرار ذرات از سطح، پوشش خاصیت حفاظتی ضعیف تری نشان داد و در نتیجه مقاومت پوشش به $1000 \Omega\text{cm}^2$ و مقاومت انتقال بار به $4000 \Omega\text{cm}^2$ کاهش یافت.

مدار معادل قابل مدل سازی است. طبق آنچه در شکل ۱۵ نشان داده شده است، به طور کل مقدار عناصر مدار معادل نظیر ظرفیت پوشش ($CPE1$)، مقاومت پوشش (R_2)، مقاومت پلاریزاسیون یا لایه دو گانه (R_3)، ظرفیت لایه دو گانه (C_1) و مقاومت محلول (R_1) تعیین می گردد تا کار آیی پوشش در محیط خورنده تعیین گردد. به عنوان مثال در فرکانس های بالا تغییرات $CPE1$ ناشی از تاثیر متقابل یون ها با پوشش می باشد.

در این مدار، $CPE1$ نشان دهنده خازن معادلی است که از تجمع بار الکتریکی بر روی پوشش و زیر لایه (دو طرف پوشش) ایجاد می گردد و پوشش نقش دی الکتریک را دارد. R_2 ناشی از مقاومت حفره های پوشش که در برابر انتقال یون های مهاجم به سوی فلز مقاومت می کند. R_3 مقاومت انتقال بار الکتریکی می باشد و فصل مشترک لایه/زیر لایه تشکیل یک خازن می دهند که ظرفیت آن با C_1 مشخص می گردد و در نهایت R_1 مقامتی است که محلول جهت انتقال یون ها به سطح نمونه از خود نشان می دهد.

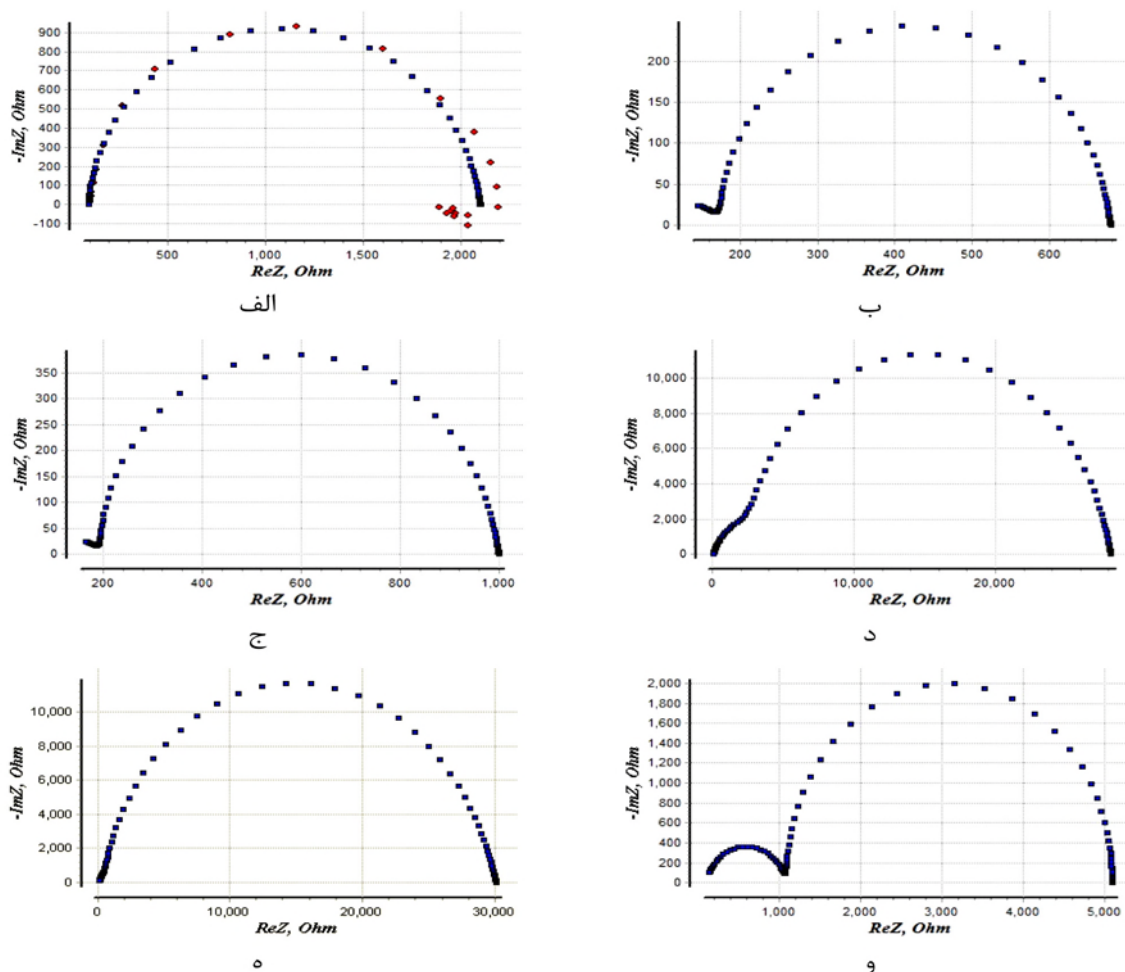
وقتی نمونه های لایه نشانی شده توسط HA/ZrN در داخل محلول رینگر غوطه ور می گردند، یون های موجود در محلول نظیر Cl^- که کمتر هیدراته می شوند [۲۸]، در مسیر تخلخل های پوشش شروع به نفوذ می نمایند. در این حالت امپدانس پوشش از رفتار ایده آل خارج شده و رفتار آن به صورت رابطه (۲) می باشد [۲۸]:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2)$$

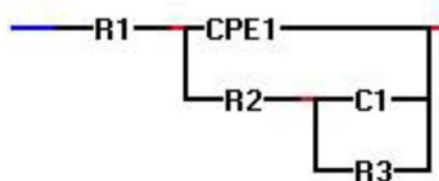
در این رابطه Z عدد مختلط، Q فرکانس مستقل از ثابت واقعی، ω فرکانس زاویه ای و n توان رندلز می باشد. برای مکانیزم های تحت کنترل نفوذ، $n = 0.5$ می باشد. طبق جدول های ۴ در اغلب نمونه های مورد بررسی در این تحقیق، $n = 0.8$ بدست آمده است که نشان می دهد مکانیزم نفوذ به طور صد در صد در خوردگی وجود نداشته است و رفتار پوشش ایده آل نیز در این مکانیزم ها وجود داشته است. زیرا در حالت ایده آل $n = 1$ می باشد.

جدول ۴- نتایج حاصل از تطبیق مدار معادل الکتروشیمیایی به نتایج حاصل از EIS نمونه های مختلف لایه نشانی شده توسط HA به مدت ۳۶۰ دقیقه در دماهای مختلف

دمای لایه نشانی ($^{\circ}\text{C}$)	ظرفیت لایه دو گانه $C_1(10^{-6}\text{Fcm}^{-2})$	ظرفیت پوشش $CPE(10^{-6}\text{Fcm}^{-2})$ n (توان رابطه امپدانس پوشش)	مقاومت محلول $R_1(\Omega\text{cm}^2)$	مقاومت پوشش $R_2(\Omega\text{cm}^2)$	مقاومت انتقال بار $R_3(\Omega\text{cm}^2)$
۰ (AZ91)	۲	—	۱۰۰	—	۲۰۰۰
۱۵۰	۲	۰/۶	۸۰	۱۰۰	۵۰۰
۲۰۰	۲	۰/۶	۱۰۰	۱۰۰	۸۰۰
۲۵۰	۲	۰/۸	۱۰۰	۵۰۰۰	۲۳۰۰۰
۳۰۰	۰/۲	۰/۸	۱۰۰	۲۰۰۰	۲۸۰۰۰
۳۵۰	۲	۰/۸	۱۰۰	۱۰۰۰	۴۰۰۰



شکل ۱۴- منحنی های نایکوئیست حاصل از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نمونه های AZ91 و HA/ZrN/AZ91 لایه نشانی شده به مدت ۳۶۰ دقیقه در دماهای مختلف لایه نشانی HA در محلول رینگر، الف) AZ91، ب) ۱۵۰°C، ج) ۲۰۰°C، د) ۲۵۰°C، ه) ۳۰۰°C، و ۳۵۰°C.



شکل ۱۵- مدار معادل حاصل از نتایج EIS نمونه های لایه نشانی شده به مدت ۳۶۰ دقیقه در دماهای مختلف لایه نشانی HA در محلول رینگر.

نتیجه گیری

- ۱- افزایش دمای لایه نشانی، دانسیته پوشش را افزایش داد و به دلیل افزایش فرار ذرات از سطح باعث گردید، ضخامت لایه HA کاهش یابد
- ۲- افزایش دمای لایه نشانی، باعث افزایش نفوذ ذرات در هم گردید، بطوریکه ساختار پوشش از آمورف در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰°C به بلوری در دماهای بالاتر تغییر یافت.
- ۳- با کاهش ضخامت لایه به دلیل افزایش دما، چسبندگی پوشش تا دمای ۳۰۰°C بهتر شد ولی در دمای ۳۵۰°C به دلیل تحرک زیاد ذرات بر روی سطح، ذرات در مکان مناسبی استقرار نمی یابند لذا چسبندگی لایه به زیرلایه کاهش یافت.
- ۴- با افزایش دما و بلورینه شدن پوشش، مقاومت به خوردگی نمونه ها روند افزایشی داشت، به طوریکه در نمونه لایه نشانی شده در دمای ۳۰۰°C جریان خوردگی حدود ۸۰ برابر کمتر از AZ91 و حدود ۴۰ برابر کمتر از ZrN/AZ91 بود. ولی در دمای لایه نشانی ۳۵۰°C به دلیل نازک شدن زیاد پوشش، مقاومت به خوردگی کاهش یافت.
- ۵- همه نمونه های لایه نشانی شده، پتانسیل خوردگی نزدیک به زیرلایه داشتند که نشان دهنده متخلخل بودن لایه های ایجاد شده است.

مراجع

- [1] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, Z. Hu, Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications, *Applied Surface Science*. Vol. 255, 2009, Pp. 6433–6438.
- [2] B. Leo'n, A. Jansen, *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants*, Springer, 1st Ed., 2009.
- [3] T.A. Dick, L.A.d. Santos, In situ synthesis and characterization of hydroxyapatite/natural rubber composites for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*. Vol. 77, 2017, Pp. 874–882.
- [4] S. Hiromoto, A. Yamamoto, High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution, *Electrochimica Acta*. Vol. 54, 2009, Pp. 7085–7093.
- [5] J.X. Yang, Y.P. Jiao, F.Z. Cui, I.S. Lee, Q.S. Yin, Y. Zhang, Modification of degradation behavior of magnesium alloy by IBAD coating of calcium phosphate, *Surface & Coatings Technology*. Vol. 202, 2008, Pp. 5733–5736.
- [6] M. Tomozawa, S. Hiromoto, Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values, *Acta Materialia*. Vol. 59, 2011, Pp. 355-363.
- [7] M. Javidi, S. Javadpour, M.E. Bahrololoom, J. Ma, Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering*. Vol. 28, 2008, Pp. 1509-1515.
- [8] G. Socola, A.M. Macoveib, F. Miroiua, N. Stefana, L. Dutaa, G. Dorciomana, I.N. Mihailescua, S.M. Petrescub, G.E. Stanc, D.A. Marcovc, A. Chiriacd, I. Poeata, Hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition and magnetron sputtering on PMMA substrates for medical applications, *Materials Science and Engineering B*. Vol. 169, 2010, Pp. 159–168.
- [9] L. Song, L. Gan, Y.F. Xiao, Y. Wu, F. Wu, Z.W. Gu, Antibacterial hydroxyapatite/chitosan complex coatings with superior osteoblastic cell response, *Materials Letters*. Vol. 65, 2011, Pp. 974–977.
- [10] M.F.Morks, Plasma spraying of zirconia–titania–silica bio-ceramic composite coating for implant application, *Materials Letters*. Vol. 64, (2010), Pp. 1968–1971.
- [11] H.C. Choe, W.A. Brantley, Effects of Multi-Layered TiN/ZrN/Tooth-Ash Composite Coatings on the Surface Characteristics of Ti-(Nb, Zr, Ta, Hf) Dental Implant Alloys with Low Elastic Modulus, *Advanced Materials Research*. Vol. 26-28, 2007, Pp. 825-828.
- [12] M. Kalita, K. Deka, J. Das, N. Hazarika, P. Dey, R. Das, S. Paul, T. Sarmah, B. Sarma, X-ray diffraction line profile analysis of chemically synthesized lead sulphide nanocrystals", *Materials Letters*. Vol. 87, 2012, Pp. 84–86.
- [13] J.J. Kim, J.h. Jeong, K.R. Lee, D. Kwon, A new indentation cracking method for evaluating interfacial adhesion energy of hard films, *Thin Solid Films*. Vol. 441, 2003, Pp. 172–179.
- [14] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, P. Sandstrom, L. Hultman, J.-E. Sundgren, Effect of chemical sputtering on the growth and structural evolution of magnetron sputtered CN thin films, *Thin Solid Films*. Vol. 382, 2001, Pp. 146-152.

- [15] T.V. Buuren, M.K. Weilmeier, I. Athwal, K.M. Colbow, J.A. Mackenzie, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, Oxide thickness effect and surface roughening in the desorption of the oxide from GaAs Applied Physics Letters. Vol. 59, 1991, Pp. 464-466.
- [16] K. L. Fang, H. T. Lin, F. Y. Gan, H. C. Chiu, Low Temperature Crystallization of Indium-tin-oxide, 9th Asian Symposium on Information Display, New Delhi, India, 2006.
- [17] O. Alvarez-F, J.G. Mendoza-Alvarez, F. Sanchez-Sinencio, S. Romero, M.A. Vidal, Thermal annealing effects on amorphous radio frequency sputtered Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te thin films, Journal of vacuum science and technology. Vol. 5, 1987, Pp. 1798 - 1801.
- [18] S. Cho, Effect of substrate temperature on the properties of copper nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Current Applied Physics Vol. 12, 2012, Pp. S44-S47.
- [19] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films, Materials Transactions. Vol. 46, 2005, Pp. 872-879.
- [20] V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I.N. Mihailescu, Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study, Applied Surface Science Vol. 228 2004, Pp. 346–356.
- [21] K.v. Dijk, H.G. Schaeken, C.M. Maree, I. Verhoeven, I. Wolke, F.H.P.M. Habraken, I. Jansen, Influence of Ar pressure on r.f. magnetron-sputtered Ca₅(PO₄)₃OH layers, Surface and Coatings Technology Vol. 76-77 1995, Pp. 206-210.
- [22] K.v. Dijk, J. Verhoeven, C.H.M. Marée, F.H.P.M. Habraken, J.A. Jansen, Study of the influence of oxygen on the composition of thin films obtained by r.f.sputtering from a Ca₅(PO₄)₃OH target, Thin Solid Films. Vol. 304, 1997, Pp. 191-195.
- [23] T.F. Stoica, C. Morosanu, A. Slav, T. Stoica, P. Osiceanu, C. Anastasescu, M. Gartner, M. Zaharesc, Hydroxyapatite films obtained by sol–gel and sputtering, Thin Solid Films Vol. 516, 2008, Pp. 8112–8116.
- [24] S. Iwatsubo, Temperature effect on structure and surface morphology of indium tin oxide films deposited by reactive ion-beam sputtering, Vacuum. Vol. 80, 2006, Pp. 708–711.
- [25] F.C. Walsh, C.P.d. León, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker, Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings, Surface & Coatings Technology. Vol. 202, 2008, Pp. 5092–5102.
- [26] N.N. AUNG, W. ZHOU, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy, Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32, 2002, Pp. 1397–1401.
- [27] F. Ruffino, A. Irrera, R.D. Bastiani, M.G. Grimaldi, Room-temperature grain growth in sputtered nanoscale Pd thin films: Dynamic scaling behaviour on SiO₂, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 106, 2009, Pp. 0843091-0843094.
- [28] T.K. Rout, Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets, Corrosion Science Vol. 49, 2007, Pp. 794–817.

