

Effect of Chill Modification and Friction Stir Processing on Corrosion Behavior of Zn-0.3Mg Biodegradable Alloy

Sara Alidadi, Reza Taghiabadi*^{ORCID} and Morteza Saghafi Yazdi^{ORCID}

Department of Materials Science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran

* Corresponding author, Email: taghiabadi@ikiu.ac.ir

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Due to the negative impact of increasing Mg content on the ductility and toughness of Zn-Mg alloys, the use of dilute forms of these alloys has recently become more widespread. In this study, the effect of chill modification and friction stir processing (FSP) on the microstructure and corrosion behavior of dilute Zn-0.3Mg alloy were studied.

Materials and Methods: The FSP was performed using a simple cylindrical tool under rotation speed of 1600 rpm and travel speed of 12 mm/min on solidified alloy at a cooling rate of 4.1 °C/s. To investigate the effect of chill modification, the solidification rate was increased from 4.1 to 14.7 °C/s. Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were performed in simulated body fluid (SBF).

Results: The Tafel polarization test results indicated that the corrosion current densities of the chill-modified alloy (20.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) and friction stir processed alloy (19.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) are lower than that of the as-cast alloy (38.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) by about 46 and 49%, respectively. The EIS also implied increasing corrosion resistance of the as-cast alloy from about 50 Ω to 85 Ω and 1.5 k Ω in the chill modified and friction stir processed samples, respectively.

Conclusion: Due to the ultrafine and homogenous distribution of $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ particles and development of ultrafine grains (increasing the grain boundary density), the surface of the processed samples (especially the friction stir processed ones) are covered by a continuous and compacted layer composed of corrosion products causing improved corrosion resistance of Zn-0.3Mg alloy.

Keywords: Zn-0.3Mg alloy, Biodegradable, Corrosion, Chill modification, Friction stir processing.

تأثیر بهسازی تبریدی و فراوری اصطکاکی اغتشاشی بر رفتار خوردگی آلیاژ زیست تخریب پذیر Zn-0.3Mg

سارا علیبادی، رضا تقی آبادی* و مرتضی ثقفی یزدی^{ID}

گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: taghiabadi@ikiu.ac.ir

چکیده

مقدمه و اهداف: به دلیل تأثیر منفی افزایش غلظت منیزیم روی انعطاف پذیری و چقرمگی آلیاژهای Zn-Mg، اخیراً استفاده از انواع رقیق این آلیاژها گسترش یافته است. در تحقیق حاضر، تأثیر بهسازی تبریدی و فراوری اصطکاکی اغتشاشی بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ رقیق Zn-0.3Mg بررسی شده است.

مواد و روش ها: فراوری اصطکاکی اغتشاشی با استفاده از یک ابزار استوانه ای ساده تحت سرعت چرخش ۱۶۰۰ دور بر دقیقه و پیشروی ۱۲ میلی متر بر دقیقه روی آلیاژ Zn-0.3Mg منجمد شده تحت سرعت ۴/۱ درجه سانتی گراد بر ثانیه انجام شد. برای بررسی تأثیر بهسازی تبریدی، نرخ انجماد از ۴/۱ به ۱۴/۷ درجه سانتی گراد بر ثانیه افزایش یافت. آزمایش های پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه ساز بدن انجام شدند.

یافته ها: نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل نشان داد که دانسیته جریان های خوردگی آلیاژ بهسازی تبریدی (۲۰/۹ میکروآمپر بر سانتی متر مربع) و آلیاژ فراوری اصطکاکی اغتشاشی شده (۱۹/۶ میکروآمپر بر سانتی متر مربع)، به ترتیب حدود ۴۶ و ۴۹ درصد کمتر از آلیاژ ریختگی (۳۸/۸ میکروآمپر بر سانتی متر مربع) است. همچنین نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مویذ افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ ریختگی از حدود ۵۰ اهم به ۸۵ اهم و ۱/۵ کیلو اهم به ترتیب در نمونه های بهسازی تبریدی و فراوری اصطکاکی اغتشاشی بود.

نتیجه گیری: به دلیل توزیع ظریف و یکنواخت ذرات $Mg_{2}Zn_{11}$ و توسعه دانه های فوق ریز (افزایش چگالی مرزهای دانه)، سطح نمونه های فراوری شده (به ویژه نمونه فراوری اصطکاکی اغتشاشی شده) توسط لایه ای محافظ و متراکم متشکل از محصولات خوردگی پوشیده شده و موجب بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ Zn-0.3Mg می شود.

واژه های کلیدی: آلیاژ Zn-0.3Mg، زیست تخریب پذیر، خوردگی، بهسازی تبریدی، فراوری اصطکاکی اغتشاشی.

۱- مقدمه

قطعات تهیه شده از آلیاژهای زیست تخریب پذیر^۱، جایگزین مناسبی برای کاشتنی های^۲ دائمی مورد استفاده در محیط بدن هستند؛ زیرا این قطعات پس از انجام وظیفه، به صورت ایمن در داخل بدن جذب شده و نیاز به جراحی مجدد برای خارج شدن از بدن ندارند. از دیدگاه ترکیب شیمیایی، این آلیاژها باید عاری از اجزای عنصری سمی و نامناسب برای محیط بدن باشند همچنین باید نرخ تخریب مناسبی ارائه دهند تا در زمان مطلوب جذب بدن شده و محصولات حاصل از خوردگی آن ها از محیط بدن دفع شود (۱ و ۲).

"روی" یکی از عناصر مورد نیاز و ضروری بدن انسان است و کمبود آن می تواند موجب اختلال در سنتز DNA و سوخت و ساز پروتئین شده و تاثیر منفی بر رشد استخوان بگذارد (۳). نتایج تحقیقات یانگ و همکاران (۴)، حاکی از آن است که سیم های از جنس روی استفاده شده در آئورت موش های صحرایی، پس از حدود ۲۰ ماه استقرار در محیط بدن، باعث بروز سمیت موضعی نشده اند. همچنین نیو و همکاران (۵)، گزارش نموده اند که استنت های^۳ تهیه شده از روی خالص پس از یک سال نصب در آئورت خرگوش، موجب بروز التهاب نشده و ضمن بازسازی شریان به فرایند بهبود کمک می کنند. بر این اساس و با توجه به نرخ تخریب متوسط (بین منیزیم و آهن) (۶)، به نظر می رسد که فلز روی، گزینه بسیار مناسبی برای ساخت کاشتنی های زیست تخریب پذیر مورد استفاده در محیط بدن انسان است. با این حال، خواص مکانیکی روی خالص معیارهای مکانیکی لازم برای تولید کاشتنی ها را فراهم نکرده و ضروری است با بهره گیری از روش های مناسب مانند آلیاژسازی و انجام عملیات تکمیلی بعدی، نسبت به ارتقای این خواص اقدام شود. منیزیم، یکی از عناصر آلیاژی غیرسمی مورد استفاده در تولید آلیاژهای زیست تخریب پذیر پایه روی است. حضور این عنصر به علت تشکیل ترکیبات بین فلزی سخت مانند $Mg_{2}Zn_{11}$ ، موجب رشد قابل توجه سختی و خواص مکانیکی روی می شود. رها شدن یون منیزیم در محیط بدن می تواند تکثیر سلولی را توسعه داده و بازسازی استخوان ها را تسهیل نماید. همچنین آزادسازی

هم زمان یون های Mg^{2+} و Zn^{2+} ضمن بهبود تطابق زیستی آلیاژ، موجب افزایش نرخ خوردگی آن می شود (۷ و ۸). با این حال، نتایج بررسی ها مویید آن است که غلظت منیزیم باید در یک حد مناسب و کم کنترل شود زیرا افزودن مقادیر زیاد از این عنصر، علی رغم افزایش سختی، به دلیل تشکیل ترکیبات بین فلزی و شکننده غنی از منیزیم موجب افت قابل ملاحظه خواص کششی (به ویژه انعطاف پذیری) و مقاومت به خوردگی آلیاژ می شود. بر این اساس، اخیرا تلاش های گسترده ای برای تولید آلیاژهای رقیق Zn-Mg (حاوی منیزیم کمتر از یک درصد وزنی) برای استفاده در صنایع زیست پزشکی صورت پذیرفته است (۹-۱۲). کاهش غلظت منیزیم در آلیاژهای رقیق ممکن است باعث عدم دستیابی به خواص مکانیکی معیار برای کاربردهای زیست پزشکی شود؛ لذا ضروری است که با انجام عملیات تکمیلی مناسب، مانند تغییر شکل پلاستیک شدید^۴، خواص مکانیکی آلیاژ تا حد مناسب برای کاربردهای زیست پزشکی افزایش یابد.

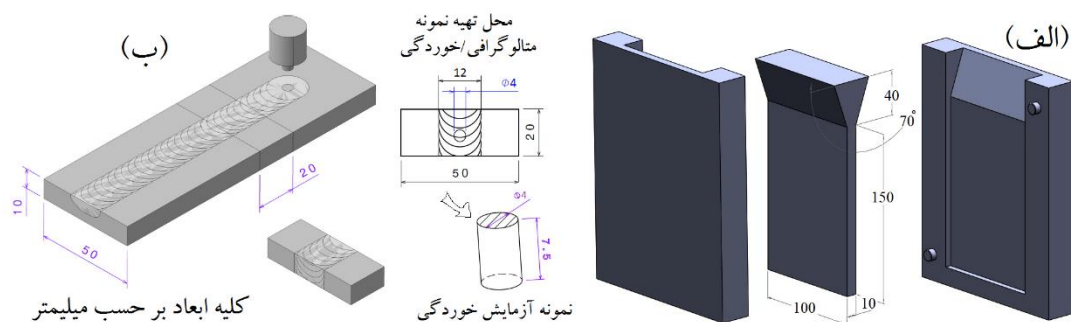
بر اساس نتایج تحقیقات، فرایندهای SPD مانند پرس در کانال های زاویه دار همسان^۵ (۱۳ و ۱۴)، پیچش تحت فشار بالا^۶ (۱۵ و ۱۶)، اکستروژن داغ^۷ (۱۷-۱۹) و کشش سیم^۸ (۱۹ و ۲۰)، با اعمال فشار هیدرواستاتیکی زیاد و کرنش های پلاستیک قابل توجه، ضمن اصلاح ساختار، توسعه دانه های بسیار ریز، حذف تخلخل ها و افزایش چگالی نابجایی ها در ساختار آلیاژهای رقیق Zn-Mg، موجب افزایش استحکام، چقرمگی و انعطاف پذیری می شوند. فرآوری اصطکاکی اغیشاشی^۹، از جمله مؤثرترین روش های SPD است که اخیرا استفاده از آن در اصلاح ریزساختار و بهبود خواص آلیاژهای روی-منیزیم مورد توجه قرار گرفته است (۲۱ و ۲۲). در این فرایند از یک ابزار چرخنده شامل پین و شانه استفاده می شود. ابزار تحت نیرویی معین در تماس با سطح ماده قرار گرفته و درحالی که پین چرخان آن وارد سطح ماده شده و شانه در تماس با سطح قرار دارد، در یک جهت از قبل تعیین شده، حرکت می کند. حرکت ابزار روی سطح، به واسطه اصطکاک بین شانه و قطعه کار، باعث افزایش دما و افت استحکام ماده و سیلان پلاستیک شدید آن حول پین می شود.

فرایند FSP با اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید و ایجاد گرما، تبلور مجدد دینامیکی و توسعه دانه‌های فوق ریز و هم‌محور را ترغیب نموده و به واسطه سیلان پلاستیک شدید ماده، موجب کاهش ابعاد، ارتقای استحکام اتصال و توزیع یکنواخت ذرات فاز دوم در زمینه شده و باعث چگالش ساختار (فورج شدن تخلخل‌های گازی و انقباضی) و همگن‌سازی منطقه فرآوری شده، می‌شود (۲۱ و ۲۲). مرور منابع مطالعاتی، حاکی از آن است که استفاده از این فرایند باعث اصلاح مؤثر ساختار و بهبود قابل ملاحظه خواص مکانیکی و کیفیت قطعات تهیه‌شده از آلیاژهای پایه روی می‌شود. مهم‌ترین سازوکارهای حاکم در بهبود خواص آلیاژها پس از فرآوری، شامل تبلور مجدد دینامیکی^۱ و کاهش شدید اندازه دانه‌ها (استحکام‌بخشی مرز دانه‌ای)، خردایش و توزیع یکنواخت ذرات فاز دوم در زمینه (استحکام‌بخشی اوروان^{۱۱})، حذف عیوب ساختاری شامل تخلخل‌های گازی و انقباضی و جدایش‌ها و افزایش چگالی نابجایی‌ها در زمینه آلیاژ هستند (۲۱-۲۴). بر اساس نتایج تحقیقات نایک و همکاران (۲۵)، FSP موجب اصلاح ریزساختار و ارتقای سختی و انعطاف‌پذیری در آلیاژهای Zn-Mg (حاوی ۵/۰ تا ۲ درصد وزنی منیزیم) می‌شود. همچنین نتایج تحقیقات لو و همکاران (۲۶)، روی آلیاژ Zn-0.15Mg، حاکی از آن است که اعمال FSP در شرایط بهینه موجب افزایش استحکام کششی و انعطاف‌پذیری به ترتیب از ۸۹/۵ مگاپاسکال و ۱/۱ درصد به ۱۶۴ مگاپاسکال و ۷/۲ درصد می‌شود.

بهسازی تبریدی^{۱۲}، ازجمله دیگر روش‌های اصلاح ریزساختار و خواص آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر پایه روی است. اکبری و همکاران (۲۷)، در تحقیقات خود روی تاثیر سرعت انجماد بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر Zn-Si نشان دادند که افزایش سرعت انجماد از حدود ۲ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه موجب بهسازی ساختار و کاهش ۵۰ درصدی کسر تخلخل‌ها و در نتیجه افزایش ۳۶ درصدی سختی زمینه آلیاژ و بهبود خواص تریبولوژیکی آلیاژ می‌شود. ویدا و همکاران (۲۸)، با افزایش سرعت انجماد و توسعه

ساختار ظریف، مقاومت به خوردگی آلیاژ زیست‌تخریب‌پذیر Zn-1Mg(0.5Mn) را ارتقا دادند. ایشان در تحقیقی دیگر تاثیر سرعت انجماد بر خواص مکانیکی آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر Zn-2.2Mg را بررسی کرده و گزارش نمودند که با کاهش سرعت انجماد از ۱۳/۸ به ۳/۹ کلوین بر ثانیه، استحکام کششی آلیاژ از ۲۱۷ به ۱۹۴ مگاپاسکال و کرنش شکست آن از ۴/۹ به ۳/۱ درصد کاهش می‌یابد (۲۹). شی و همکاران (۳۰)، نشان دادند که افزایش هشت برابری سرعت انجماد، موجب کاهش ۷۰ درصدی ابعاد ترکیبات بلوکی شکل FeZn₁₃، حذف کامل رسوبات صفحه‌ای شکل FeZn₁₃ و بهبود خواص آلیاژ زیست‌تخریب‌پذیر Zn-0.3Fe می‌شود.

با توجه به نتایج مطالعات پیشین، هر دو فرایند بهسازی تبریدی و FSP، قادر به کاهش ابعاد ذرات فاز دوم، اندازه دانه‌ها و کسر حجمی تخلخل‌ها بوده و موجب توسعه ساختاری همگن‌تر حاوی نقائص متالورژیکی کمتر و در نتیجه اصلاح رفتار خوردگی آلیاژهای پایه روی می‌شوند. به نظر می‌رسد که فرایند FSP مؤثرتر از بهسازی تبریدی است اما این فرایند نیازمند تجهیزات ماشین‌کاری است و در آن کنترل دقیق هندسه ابزار (ارتفاع، قطر و شکل پین و قطر و شکل شانه) و پارامترهای فرایندی شامل سرعت چرخش، سرعت پیشروی، زاویه شیب و عمق نفوذ ابزار، بسیار حائز اهمیت است. علاوه‌براین، در این فرایند (برخلاف بهسازی تبریدی)، صرفاً نواحی سطحی آلیاژ تحت تاثیر قرار می‌گیرد و به دلیل افزایش قابل توجه دمای سطح نمونه، اجرای آن روی آلیاژهای نقطه ذوب پایین پایه روی با چالش‌هایی مواجه است. طبق بررسی‌های نویسندگان، علی‌رغم انجام تحقیقاتی در زمینه ارتقای خواص مکانیکی آلیاژهای رقیق Zn-Mg، تاکنون تحقیق جامعی در زمینه تاثیر فرایند FSP و بهسازی تبریدی روی رفتار خوردگی این آلیاژها انجام نشده است. بر این اساس، نظر به اهمیت مطالعه رفتار خوردگی در آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر، در تحقیق حاضر تلاش شده است نخستین بار تاثیر دو فرایند مذکور بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی آلیاژ زیست‌تخریب‌پذیر و رقیق Zn-0.3Mg، در محیط



شکل ۱- تصاویر نمادین نشان‌دهنده هندسه و ابعاد (الف) قالب ریخته‌گری و قطعه ریخته‌گری و (ب) فرایند FSP و محل تهیه نمونه‌های متالوگرافی و آزمایش خوردگی.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ Zn-0.3Mg (درصد وزنی)

روی	منیزیم	سرب	قلع	کادمیم	مس	سایر
۹۹/۷۲	۰/۳۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۱ >

شبیه‌ساز بدن، بررسی و مقایسه شود. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج بررسی‌های قبلی نویسندگان، بهترین تلفیق سختی و خواص کششی در بین آلیاژهای رقیق Zn-xMg ($x = 0.1, 0.3, 0.5 \text{ wt.}\%$) در آلیاژ Zn-0.3Mg مشاهده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

آلیاژ Zn-0.3Mg، با بهره‌گیری از شمش روی با خلوص ۹۹/۹۸ درصد وزنی (تولیدی شرکت ذوب روی آسیا) و شمش منیزیم (با خلوص ۹۹/۹۵ درصد وزنی) تهیه شد. عملیات ذوب با استفاده از یک کوره الکتریکی مقاومتی در یک بوته کاربید سیلیسیمی انجام شد. پس از آماده شدن مذاب و حذف روباره^{۱۳} از سطح آن، تکه‌های منیزیم خالص پیش‌گرم شده (تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد)، در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و به روش فروبری وارد مذاب شدند. در ادامه، مذاب به آرامی هم زده شد، بخشی از آن در یک قالب فولادی پیش‌گرم شده تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و بخش دیگر آن در یک قالب مسی آبگرد (سرعت انجماد متوسط ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) ریخته‌گری شد. تصویر نمادین قالب ریخته‌گری در شکل (۱-الف) و آنالیز

شیمیایی آلیاژ تهیه‌شده در جدول (۱) ارائه شده است. فرایند FSP روی قطعه تهیه‌شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده انجام شد (شکل ۱-ب). در این فرایند، از یک ابزار استوانه‌ای شکل دارای شانه‌ای به قطر ۱۸ میلی‌متر و پین ساده و استوانه‌ای شکل به قطر ۴ میلی‌متر و ارتفاع ۴ میلی‌متر از جنس فولاد ابزار گرم‌کار H13 با سختی 52 ± 2 راکول سی استفاده شد. کلیه نمونه‌ها تحت سرعت چرخش ۱۶۰۰ دور بر دقیقه و سرعت پیشروی ثابت ۱۲ میلی‌متر بر دقیقه، به عنوان پارامترهای بهینه، فرآوری شدند. به منظور ردیابی آسان‌تر، نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب فولادی و مسی آبگرد و نمونه FSP شده، به ترتیب با کدهای ZS، ZC و ZF مشخص می‌شوند.

عملیات آماده‌سازی سطح نمونه‌های متالوگرافی توسط سنباده‌های کاربید سیلیسیم (P۴۰۰ تا P۳۰۰۰) و خمیر الماس (یک میکرومتر) و عملیات حکاکی در محلول نایتال سه درصد (۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک و ۹۷ میلی‌لیتر اتانول)، به مدت سه ثانیه انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری، با استفاده از میکروسکپ نوری (انعکاسی و استریو) و میکروسکپ الکترونی روبشی^{۱۴} مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۵} انجام شد. همچنین برای بررسی نوع فازهای موجود در ساختار، آزمایش پراش پرتو

ایکس^{۱۶} با استفاده از یک دستگاه پراش سنج با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و آند مسی، تحت پرتو Cu-Kα با طول موج $\lambda = 1/56$ آنکستروم و در محدوده $20^\circ - 80^\circ$ انجام شد. آنالیز تصویری ریزساختار نمونه‌ها با بهره‌گیری از نرم‌افزار ImageJ انجام شد. همچنین با توجه به حضور هم‌زمان دانه‌های ستونی و هم‌محور در درشت‌ساختار نمونه‌های مورد بررسی، اندازه مؤثر دانه‌ها توسط رابطه (۱) تعیین شد (۳۱):

$$d_{eff} = f_{Col} \times d_{Col} + f_{Eq} \times d_{Eq} \quad (1)$$

در این رابطه، f_{Col} و f_{Eq} به ترتیب کسر حجمی دانه‌های با مورفولوژی ستونی و هم‌محور و d_{Col} و d_{Eq} به ترتیب اندازه دانه‌های ستونی ((طول دانه ستونی + قطر دانه ستونی) $\times 0.5$) و هم‌محور است.

آزمایش‌های خوردگی الکتروشیمیایی، شامل پلاریزاسیون تافل و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات در محیط سیستم سه‌الکترودی انجام شد. در این سیستم، الکتروکاری نمونه‌های آلیاژ Zn-0.3Mg، الکتروُد مرجع، الکتروُد کالومل اشباع‌شده و الکتروُد کمکی، الکتروُد صفحه‌ای پلاتین بود. کلیه آزمایش‌ها در محیط شبیه‌سازی شده بدن^{۱۷} انجام شدند و پیش از هر آزمایش، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محیط الکترولیت قرار داده شد تا بین سطح نمونه و محیط، تعادل الکتروشیمیایی برقرار شود. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نمودارهای پلاریزاسیون تافل و نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم‌افزار ZView انجام شد. همچنین برای اطمینان از دقت نتایج، هر آزمایش سه نوبت تکرار شد. پس از اتمام آزمایش‌ها، سطح خورده شده نمونه‌ها با استفاده از SEM بررسی شد تا سازوکارهای آسیب مشخص شوند. برای اندازه‌گیری جریان، پتانسیل و سرعت خوردگی، آزمایش پتانسیل مدار باز به مدت ۱۰ دقیقه در محدوده پتانسیل -۱ تا +۲ ولت و سرعت روبش دو میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محدوده فرکانس ۰/۰۱ الی ۱۰۰ کیلوهرتز با دامنه پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت صورت پذیرفت.

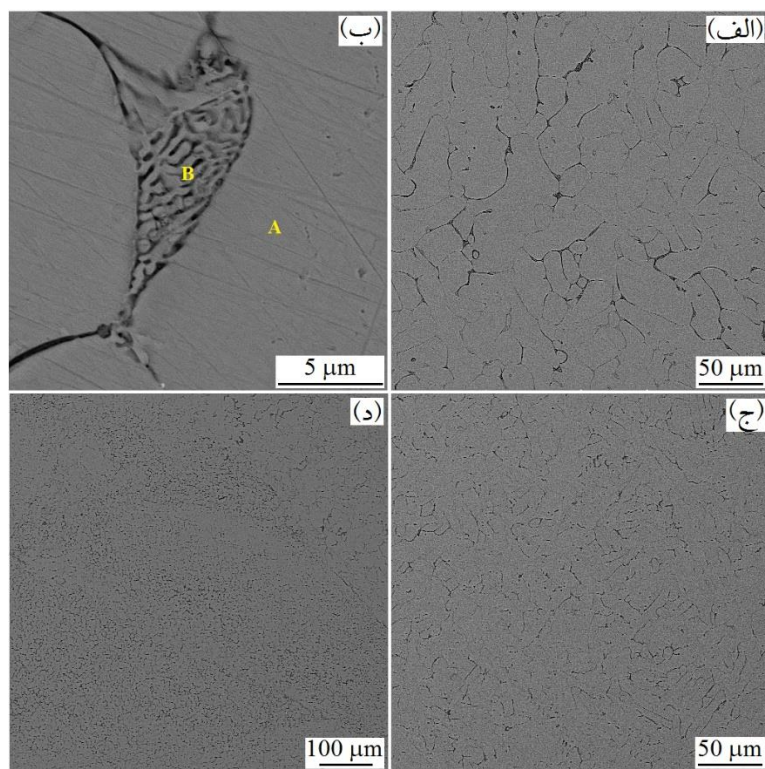
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه تاثیر سرعت انجماد و FSP بر ریزساختار آلیاژ Zn-0.3Mg

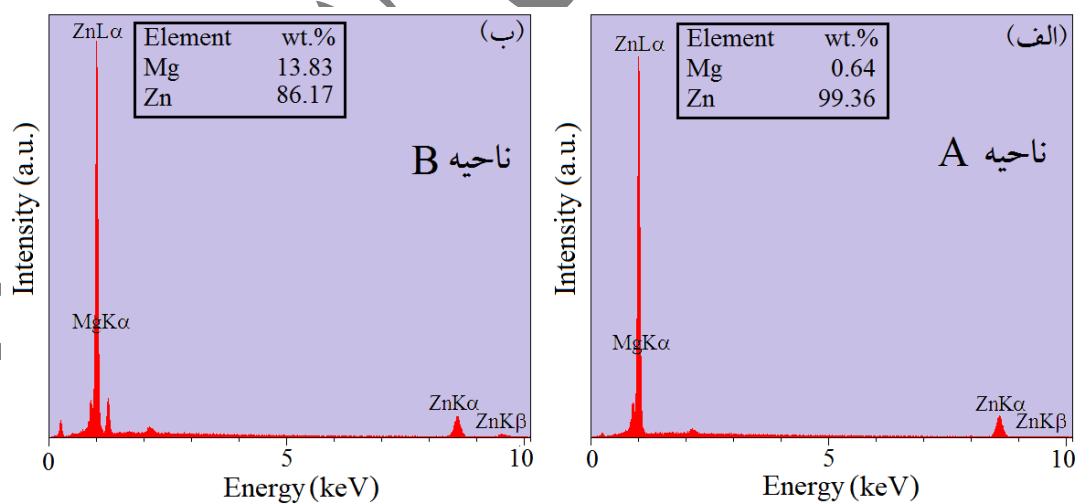
ریزساختار نمونه‌های ZS و ZC، به ترتیب در شکل‌های (۲-الف) تا (۲-ج) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزساختار آلیاژ متشکل از یک شبکه دندریتی و نواحی تیره‌رنگ در مناطق بین دندریتی است. برای شناخت دقیق‌تر اجزای ریزساختاری، می‌توان روند انجماد آلیاژ را با استفاده از نمودار فازی دوتایی روی-منیزیم بررسی نمود (۳۲). با کاهش دما و رسیدن به حدود ۴۱۲ درجه سانتی‌گراد، انجماد آلیاژ Zn-0.3Mg با جوانه‌زنی دندریت‌های غنی از روی (فاز آلفا) در ناحیه دوفازی $L + \alpha$ آغاز می‌شود. با ادامه رشد دندریت‌ها، به دلیل جدایش اتم‌های منیزیم به مذاب باقیمانده در فضاهای بین دندریتی، غلظت مذاب در این نواحی به تدریج افزایش یافته و در دمای ۳۶۷/۲ درجه سانتی‌گراد و ۲/۷۲ درصد منیزیم، طی استحاله یوتکتیک به $\alpha\text{-Zn} + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ تبدیل می‌شود.

با توجه به تحلیل انجمادی، به نظر می‌رسد که بخش‌های روشن در ریزساختارهای مورد بررسی (شکل ۲)، شبکه دندریتی $\alpha\text{-Zn}$ و نواحی بین دندریتی ساختار یوتکتیک متشکل از لایه‌های تیره‌رنگ غنی از منیزیم (فاز $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$) در مجاورت فاز غنی از روی $\alpha\text{-Zn}$ هستند. نتایج آنالیز عنصری EDS در شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) و پراش پرتو ایکس (شکل ۴) نیز نشان‌دهنده حضور فازهای $\alpha\text{-Zn}$ و $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ در ریزساختار آلیاژ Zn-0.3Mg و موید تحلیل صورت پذیرفته است. نتایج مطالعات پیشین نیز حاکی از آن است که ریزساختار آلیاژهای هیپوئوتکتیک Zn-0.3Mg حاوی دندریت‌های $\alpha\text{-Zn}$ و ساختار یوتکتیکی لایه‌ای $\alpha\text{-Zn} - \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ است (۱۴).

ریزساختار آلیاژ ZC در شکل (۲-ج) نشان داده شده است. می‌توان مشاهده نمود که با افزایش سرعت انجماد، تغییراتی قابل توجه در ریزساختار رخ می‌دهد. مهم‌ترین این تغییرات شامل کاهش قابل ملاحظه ابعاد لایه‌های $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ و توزیع یکنواخت‌تر آن‌ها در زمینه آلیاژ هستند. لازم به ذکر است که با



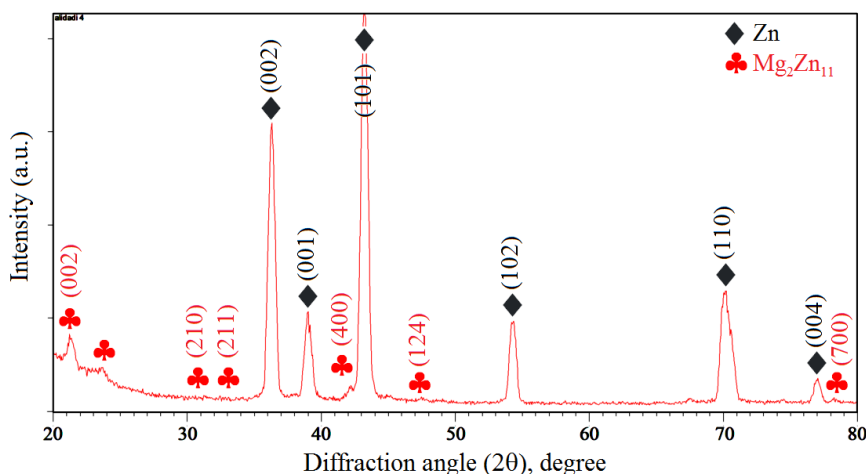
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی ریزساختار آلیاژ Zn-0.3Mg (الف) نمونه ZS (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی گراد بر ثانیه)، (ب) بزرگنمایی بالاتر تصویر (الف) نشان دهنده ساختار لایه ای یوتکتیک Mg_2Zn_{11} (لایه های تیره رنگ) α -Zn/ نواحی خاکستری روشن، (ج) نمونه ZC (سرعت انجماد متوسط ۱۴/۷ درجه سانتی گراد بر ثانیه) و (د) نمونه ZF.



شکل ۳- نتایج آنالیز EDS نواحی مشخص شده در شکل (۲-ب): (الف) زمینه آلیاژ (A) و (ب) ناحیه یوتکتیک (B).

وجود ندارد. با این حال، بررسی نتایج آنالیز تصویری نشان می دهد که فاصله بین بازوهای ثانویه دندریتی^{۱۸} در نمونه ZC

توجه به مورفولوژی فازها در ساختار یوتکتیک، امکان اندازه گیری کمی ابعاد ذرات قبل و بعد از افزایش سرعت انجماد



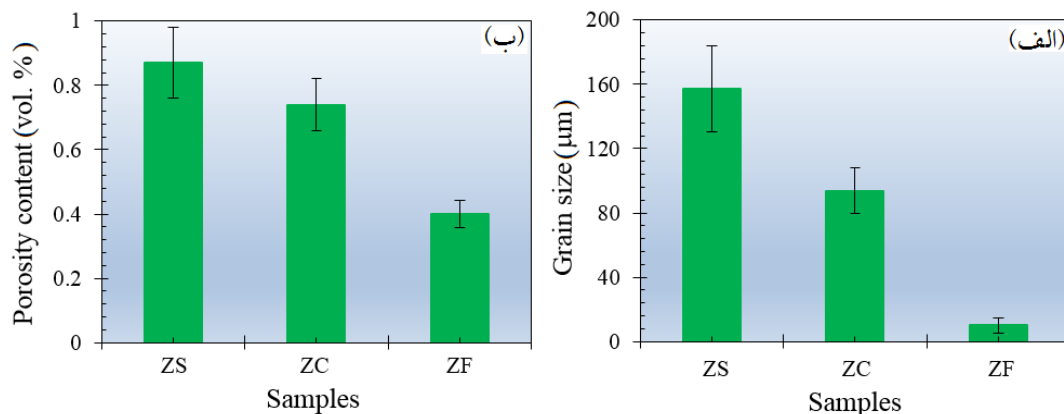
شکل ۴- نمودار پراش پرتو ایکس آلیاژ Zn-0.3Mg نشان‌دهنده حضور فازهای α -Zn و Mg_2Zn_{11} .

افزایش یافته و با افزایش نیروی محرکه (کاهش شعاع بحرانی) تعداد به مراتب بیشتری از نطفه‌ها می‌توانند به جوانه‌های پایدار تبدیل شوند. یکی دیگر از اثرات افزایش سرعت انجماد، تاخیر در تشکیل و رشد فازها است زیرا هر دو مورد متأثر از فرایند نفوذ هستند. در این شرایط انتظار می‌رود که با افزایش سرعت انجماد میزان جدایش^{۲۱} اتم‌های منیزیم به توده مذاب باقیمانده کاهش و حد حلالیت عناصر در روی خالص افزایش یابد؛ موضوعی که به افزایش حد حلالیت عناصر در زمینه آلیاژ و توزیع همگن ترکیبات بین‌فلزی در زمینه نسبت داده می‌شود (۲۷).

تأثیر سرعت انجماد بر اندازه دانه مؤثر آلیاژ مورد تحقیق در شکل (۵-الف) ارائه شده است. در صورت ریخته‌گری در قالب فولادی پیش‌گرم‌شده (با سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، ساختار روی خالص شامل دانه‌های ستونی بزرگ (با اندازه مؤثر 3342 ± 509 میکرومتر) حاوی دوقلوبی‌های $(1\bar{1}02)/(1\bar{1}01)$ ناشی از ناهمسانگردی بلوری قابل توجه این عنصر است (۳۷). با این حال، در سرعت انجماد مشابه، افزودن منیزیم موجب توسعه دانه‌های ریز و هم‌محور با اندازه مؤثر 15726 ± 169 میکرومتر در نمونه ZS می‌شود. این کاهش را می‌توان ناشی از تأثیر مشترک دو عامل دانست: (۱) تأثیر منیزیم در افزایش مقدار فاکتور محدودکننده رشد^{۲۲} (۳۷) و (۲) نقش ذرات بین‌فلزی Mg_2Zn_{11} به عنوان جوانه‌زا برای روی آلفا که

حدود $22/4 \pm 9/4$ میکرومتر است که در مقایسه با نمونه ZS با SDAS معادل $87/6 \pm 18/2$ میکرومتر، حدود ۷۴ درصد کمتر است. تأثیر مثبت افزایش سرعت انجماد بر کاهش SDAS قبلاً توسط محققان مختلف اثبات شده و به افزایش تحت تبرید (حرارتی)، کاهش زمان در دسترس برای درشت شدن بازوهای دندردیتی به واسطه تأثیر انحناى نوک بازوهای دندردیتی و کاهش مسافت نفوذ اتم‌های محلول (منیزیم) به مقابل جبهه انجماد (کاهش وسعت ناحیه با قابلیت توسعه بازوهای دندردیتی و تشکیل بازوها در فواصل کمتر از یکدیگر) نسبت داده شده است (۳۳ و ۳۴).

علاوه بر کاهش SDAS، افزایش سرعت انجماد موجب کاهش نسبی کسر (درصد) نواحی یوتکتیک از حدود ۹/۶ درصد در نمونه ZS به حدود ۸/۳ درصد در نمونه ZC شده است (شکل ۲). در توافق با نتایج مطالعات پیشین، این مطلب را می‌توان به تأثیر افزایش سرعت انجماد در جابجایی نقطه یوتکتیک به غلظت‌های بیشتر نسبت داد (۳۵ و ۳۶). افزایش سرعت انجماد همچنین موجب افزایش جزء حرارتی^{۱۹} تحت تبرید (۳۶)، افزایش نیروی محرکه جوانه‌زایی، کاهش شعاع بحرانی تبدیل نطفه^{۲۰} به جوانه و در نتیجه کاهش ابعاد ذرات Mg_2Zn_{11} در قطعات منجمد شده در قالب مسی آبرگرد می‌شود. لازم به ذکر است که از دیدگاه آماری، با کاهش شعاع، تعداد نطفه‌ها شدیداً



شکل ۵- نمودار تغییرات (الف) اندازه دانه مؤثر و (ب) درصد تخلخل آلیاژهای ZS، ZC و ZF

و ۴۰). کاهش شعاع بحرانی جوانه‌زنی تخلخل‌های گازی در سرعت‌های انجماد زیاد و همچنین کاهش احتمال نفوذ اتم‌های هیدروژن به نواحی بین دندریتی در این شرایط نیز از جمله دیگر عواملی هستند که می‌توانند در کاهش کسر تخلخل‌ها ایفای نقش کنند (۴۱). نتایج بررسی میزان تخلخل نمونه‌های مورد تحقیق نیز این موضوع را تایید می‌کند (شکل ۵-ب). میزان تخلخل در نمونه ZC حدود ۰/۷۴ درصد است که تقریباً ۱۵ درصد کمتر از میزان تخلخل در نمونه ZS است.

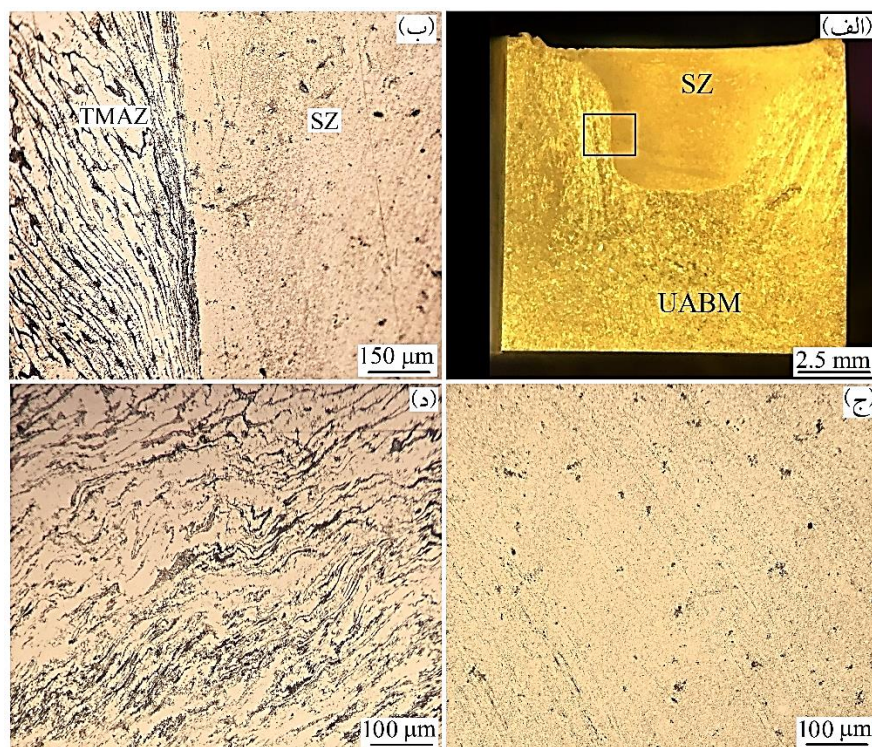
تصویر میکروسکوپی ریزساختار ناحیه اغتشاشی^{۲۶} نمونه FSP شده (ZF) در شکل (۲-د) نشان داده شده است. همچنین تصویر ماکروسکوپی سطح مقطع نمونه FSP شده، تصویر میکروسکوپی ریزساختار آلیاژ در مرز بین SZ و ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی^{۲۷} و تصاویر با بزرگنمایی بالاتر، نشان‌دهنده ریزساختار SZ و TMAZ به ترتیب در شکل‌های (۶-الف) تا (۶-د) نشان داده شده‌اند. می‌توان مشاهده نمونه که اعمال FSP، موجب کاهش شدید اندازه دانه‌ها و خردایش و توزیع بسیار یکنواخت ترکیبات بین‌فلزی $Mg_{21}Zn$ در SZ (شکل ۶-ج) شده است.

اصلاح مؤثر ریزساختار و کاهش اندازه دانه‌ها در نمونه ZF را می‌توان به تأثیر مشترک تغییر شکل پلاستیک شدید ناشی از چرخش پین و افزایش دمای ناشی از اصطکاک بین شانه/پین ابزار و سطح نمونه و بروز تبلور مجدد دینامیکی نسبت داد (۲۱ و ۲۲).

قبلاً در مورد آلیاژهای روی-منیزیم حاوی مقادیر کمتر از ۶/۳ درصد وزنی روی اثبات شده است (۳۸). با توجه به پایین بودن مقدار ضریب توزیع تعادلی^{۲۳} منیزیم در روی (حدود ۰/۰۵)، انتظار می‌رود در هنگام انجماد مذاب، اتم‌های منیزیم به میزان قابل توجهی به توده مذاب مقابل جبهه انجماد جلاش یافته و با افزایش موضعی غلظت در این نواحی (افزایش GRF) و ایجاد تحت تبرید غلظتی، موجب توسعه دانه‌های هم‌محور و محدودیت در رشد دانه‌ها شود (۳۸).

افزایش سرعت انجماد تا ۱۷/۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، همچنین موجب کاهش قابل ملاحظه اندازه دانه مؤثر می‌شود به گونه‌ای که اندازه میانگین دانه‌ها در آلیاژ ZC حدود ۴۰ درصد کمتر از مقدار مشابه در آلیاژ ZS است (کاهش از حدود $157/26 \pm 16/9$ میکرومتر به حدود $93/75 \pm 14/21$ میکرومتر). این کاهش را نیز می‌توان با کاهش شعاع بحرانی تبدیل نطفه به جوانه توجیه نمود زیرا همان‌گونه که قبلاً عنوان شد، در سرعت‌های سرد شدن زیاد، به لحاظ آماری تعداد قابل توجهی از نطفه‌ها به جوانه پایدار مبدل شده و به دلیل محدود نمودن رشد سایر دانه‌ها، اندازه دانه نهایی کاهش می‌یابد.

کاهش اندازه دانه‌ها و SDAS در نمونه ZC به واسطه کاهش اندازه کانال‌های تغذیه بین دندریتی^{۲۴} و در نتیجه ارتقای فشار مویینگی^{۲۵} می‌تواند موجب تغذیه مؤثرتر مناطق بین دندریتی و در نتیجه کاهش قابل ملاحظه کسر حجمی تخلخل‌ها شود (۳۹).



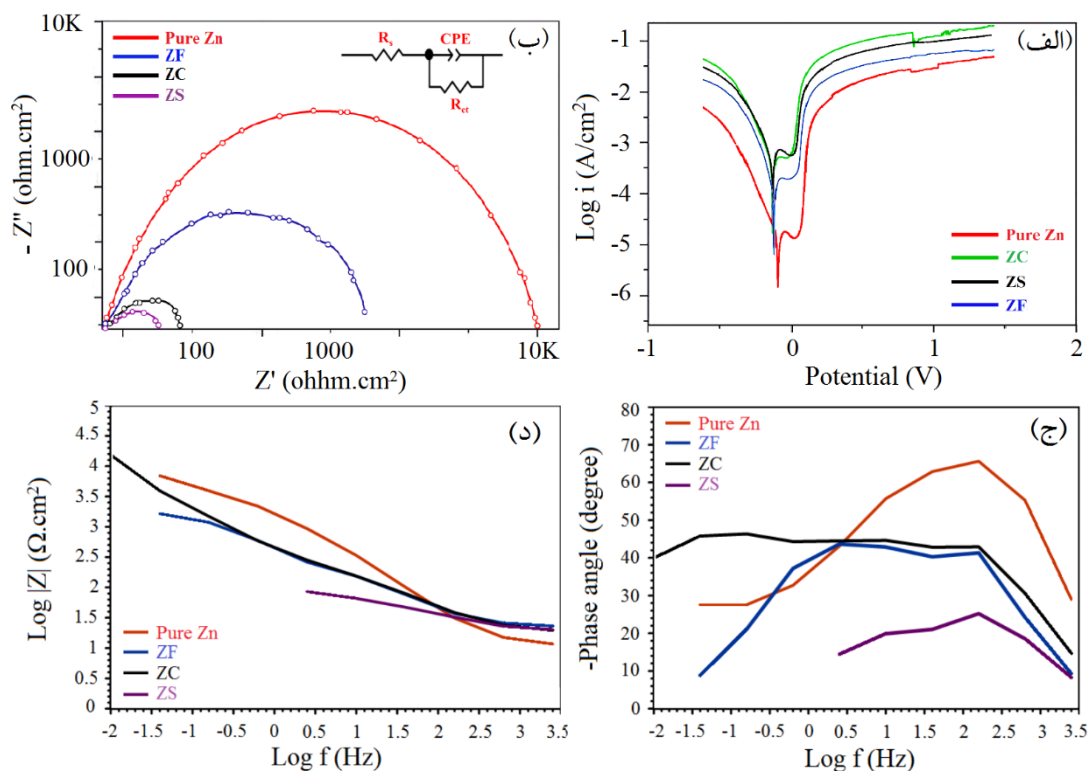
شکل ۶- (الف) تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری استریو از سطح مقطع ناحیه FSP شده نمونه ZF و (ب) بزرگنمایی ناحیه مشخص شده در شکل (الف) نشان دهنده ریزساختار آلیاژ در ناحیه مرز بین SZ و TMAZ، (ج) و (د) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی با بزرگنمایی بالاتر از SZ و TMAZ.

بر خلاف SZ میزان اصلاح ریزساختار (کاهش ابعاد و توزیع ذرات بین فلزی $Mg_{21}Zn_{11}$) در TMAZ بسیار کمتر است (شکل ۶-د). الگوی سیلان ماده در این ناحیه حاکی از آن است که تغییر شکل جزئی مشاهده شده در آن، احتمالاً متأثر از سیلان و تلاطم شدید و افزایش دمای مواد در ناحیه اغتشاشی است. یکی دیگر از اثرات FSP، حذف حفرات انقباضی (شکل ۵) و جدایش های میکروسکوپی است. حفرات انقباضی علاوه بر آن که توانایی زمینه را در تحمل بار کاهش می دهند، موجب بروز تمرکز تنش در زمینه شده و جوانه زنی و اشاعه ترک های میکروسکوپی را تسهیل می نمایند (۱۳).

۲-۳- بررسی تأثیر سرعت انجماد و FSP بر رفتار خوردگی آلیاژ Zn-0.3Mg

منحنی های پلاریزاسیون تافل، نشان دهنده تغییرات جریان بر

در فلزات با انرژی نقص در چیده شدن کم (مانند روی)، به دلیل صعود آهسته نایجایی ها و کند بودن سینتیک بازیابی دینامیکی، نیروی محرکه برای تبلور مجدد حفظ می شود؛ لذا در صورت مساعد بودن شرایط (مثلاً اعمال FSP) وقوع تبلور مجدد دینامیکی کاملاً محتمل است (۴۲). با توجه به کاهش قابل ملاحظه ابعاد ذرات فاز دوم در ناحیه فرآوری شده (تا کمتر از یک میکرومتر، شکل ۲-د)، کاهش ابعاد دانه ها با سازوکار جوانه زنی تحریک شده توسط ذرات فاز دوم^{۲۸} (۴۳)، نامحتمل است اما به نظر می رسد که پس از خردایش، این ذرات با سازوکار قفل کردن مرز دانه زرن^{۲۹} مانع از رشد دانه های تبلور مجدد یافته می شوند. قفل شدن مرز دانه زمانی رخ می دهد که در اثر برخورد یک مرز با فاز دوم، انرژی آن به واسطه کاهش سطح، کاهش یافته و جدا شدن مرز دانه از فاز دوم مستلزم ایجاد سطح جدید (افزایش انرژی سیستم) است (۴۳).



شکل ۷- (الف) نمودار پلاریزاسیون تافل، (ب) نمودار نایکوئیست (مدار معادل)، (ج) نمودار زاویه فاز و (د) نمودار باد روی خالص و نمونه‌های ZS (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، ZC (سرعت انجماد ۱۷/۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و ZF.

جدول ۲- اطلاعات الکتروشیمیایی آزمایش‌های خوردگی نمونه‌های مورد بررسی

آلیاژ	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (V)	V (mm/yy)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_s (Ω.cm ²)	CPE (Fs ⁿ⁻¹ /cm ²)	R_{ct} (Ω.cm ²)	n
Zn pure	۱۹/۳±۱/۴	-۰/۲۹±۰/۰۴	۰/۰۶۳±۰/۰۰۲	۰/۱۱۵	۰/۰۴۹	۶/۱۸۲±۰/۷۴	۰/۰۰۰۱	۱۰۰۵۶±۷۰۴	۰/۷۰۸±۰/۰۸
ZS	۳۸/۸±۱/۶	-۰/۲۶±۰/۰۳	۰/۱۲۶±۰/۰۰۸	۰/۱۳۱	۰/۰۹۰	۱۵/۸۸۰±۱/۲۲	۰/۰۰۰۱۰	۵±۷	۰/۵۲۹±۰/۰۴
ZC	۲۰/۹±۰/۸	-۰/۲۴±۰/۰۳	۰/۰۶۸±۰/۰۰۴	۰/۱۳۵	۰/۰۶۶	۱۵/۲۷±۱/۰۷	۰/۰۰۰۰۳	۸۵±۵	۰/۶۲۱±۰/۰۴
ZF	۱۹/۶±۰/۵	-۰/۲۶±۰/۰۲	۰/۰۶۴±۰/۰۰۳	۰/۱۵۹	۰/۰۸۶	۱۸/۱۴±۱/۴۰	۰/۰۰۰۰۴	۱۵۰۰±۱۳۴	۰/۶۰۵±۰/۰۳

نرخ خوردگی تا ۰/۱۲۶ mm/yy می‌شود (افزایش ۵۰ درصدی جریان و ۱۰۰ درصدی نرخ خوردگی) (شکل ۷-الف و جدول ۲). در منحنی تافل پلاریزاسیون (حوالی ولتاژ صفر) یک پیک مشاهده می‌شود که احتمالاً ناشی از تشکیل و انحلال مجدد لایه رویین روی سطح خوردگی نمونه‌های مورد آزمایش است. تشکیل لایه رویین، جریان خوردگی را تثبیت می‌کند اما با افزایش ولتاژ، لایه رویین (احتمالاً در اثر خوردگی حفره‌ای) به صورت موضعی حل شده و موجب افزایش مجدد جریان خوردگی می‌شود.

حسب پتانسیل خوردگی در نمونه‌های مورد تحقیق در شکل (۷-الف) و جزئیات اطلاعات الکتروشیمیایی این آزمایش در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، چگالی جریان خوردگی روی خالص منجمد شده در قالب پیش گرم شده فولادی (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) حدود ۱۹/۳ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و نرخ خوردگی آن ۰/۰۶۳ mm/yy است. افزودن حدود ۰/۳ درصد وزنی منیزیم موجب افزایش چگالی جریان خوردگی تا ۳۸/۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و

بهسازی تیریدی و FSP موجب ارتقای مقاومت به خوردگی آلیاژ Zn-0.3Mg در محیط SBF می‌شود (شکل ۷). بر اساس نتایج آزمایش پلاریزاسیون تافل، چگالی جریان خوردگی در دو نمونه ZC و ZF، به ترتیب حدود ۲۰/۹ و ۱۹/۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع است که در مقایسه با نمونه ZS، به ترتیب حدود ۴۶ و ۴۹ درصد کمتر است. همچنین نرخ خوردگی دو نمونه ZC و ZF، به ترتیب حدود ۰/۰۶۸ mm/yy و ۰/۰۶۴ mm/yy است که در مقایسه با نمونه ZS (۰/۱۲۶ mm/yy) کمتر است. صرف‌نظر از نتایج فوق، مشاهده می‌شود که پتانسیل خوردگی نمونه‌ها تقریباً یکسان است، چگالی جریان کلیه نمونه‌ها در محدوده آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر پایه روی (بین ۱ تا ۱۰۰ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع) و سرعت خوردگی نیز در محدوده مناسب پیشنهادی برای آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر (۰/۰۰۴-۰/۱۴ mm/yy) است (۴۴ و ۴۵).

بررسی و مقایسه نمودارهای نایکوئست روی خالص و نمونه‌های ZS، ZC و ZF در شکل (۷-ب) نیز بیانگر آن است که افزودن منیزیم به روی خالص موجب کاهش مقاومت به خوردگی و استفاده از قالب مسی و اعمال فرایند FSP، باعث بهبود مقاومت خوردگی آلیاژ می‌شود؛ به گونه‌ای که مقاومت انتقال بار (Rct) روی خالص و نمونه‌های ZS، ZC و ZF، به ترتیب برابر ۱۵۰۰، ۸۵، ۸۵ و ۱۰۰۵۶ اهم هستند. بر این اساس، نتایج آزمایش پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی مؤید یکدیگر هستند. تحلیل نمودار نایکوئست با استفاده از نمودار مدار معادل (رسم‌شده توسط نرم‌افزار ZView، شکل ۷-الف) صورت پذیرفت و نمودارهای فاز و باد مربوطه، به ترتیب در شکل‌های (۷-ج) و (۷-د) ارائه شده‌اند. همچنین اطلاعات مستخرج از مدار معادل در جدول (۲) گزارش شده است. در مدار معادل برازش‌شده، R_s مقاومت محلول خورنده، CPE عنصر فاز ثابت^{۳۰} و Rct، مقاومت انتقال بار است که در تحلیل حاضر به عنوان مقاومت در برابر یون‌های خورنده در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اطلاعات امپدانس الکتروشیمیایی و زاویه فاز کمتر از ۹۰ درجه (شکل‌های ۷-ج و ۷-د)، به نظر می‌رسد که هیچ‌یک از نمونه‌های مورد آزمایش، رفتار خازنی ایده‌آل ارائه نمی‌دهند.

مقاومت انتقال بار نمونه ZF به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر از دو نمونه ZC و ZS است (به ترتیب حدود ۱۷ و ۳۰ برابر) و مقدار پارامتر n آن نیز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در توافق با نتایج فوق، تحقیقات کین و همکاران (۴۶)، نشان می‌دهد که افزایش غلظت منیزیم موجب افزایش نرخ خوردگی قطعات متالورژی پودر تهیه‌شده از آلیاژ Zn-xMg (x=0, 1, 2, and 5 wt.%) می‌شود. لی و همکاران (۴۷) نیز در تحقیقات خود روی آلیاژ Zn-1Mg، نشان دادند که افزودن منیزیم موجب افزایش نرخ خوردگی می‌شود. تسریع خوردگی آلیاژهای Zn-Mg در اثر تشکیل میکروپیل‌های گالوانیک بین ذرات Mg_2Zn_{11} و زمینه روی آلفا در تحقیقات وژتک و همکاران (۴۸) نیز گزارش شده است. با این حال، نتایج برخی تحقیقات حاکی از تاثیر مثبت منیزیم بر رفتار خوردگی آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر Zn-Mg است. فینگ (۴۹) در بررسی‌های خود روی رفتار خوردگی آلیاژ Zn-3Mg تولیدشده به روش ذوب لیزر انتخابی، نشان داد که افزودن سه درصد وزنی منیزیم موجب ارتقای مقاومت به خوردگی روی خالص می‌شود. این بهبود به کاهش اندازه دانه‌ها، تولید هیدروکساید کربنات‌های منیزیم خشی و جایگزین شدن لایه سطحی ZnO با یک لایه MgO با شکاف انرژی^{۳۱} بالاتر و هدایت الکتریکی کمتر نسبت داده شد. نتایج تحقیقات کوباسک و همکاران (۵۰) نیز موید تاثیر مثبت منیزیم بر مقاومت به خوردگی قطعات متالورژی پودر Zn-5Mg در محیط SBF است. ایشان نشان دادند که ذرات منیزیم در نقش آند فداشونده، خوردگی زمینه روی را کاهش می‌دهند. هان و همکاران (۵۱)، در بررسی مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر Zn-1Mg، Zn-3Mg و Zn-5Mg تولیدشده به روش پرینت لیزری^{۳۲} نشان دادند که با افزایش غلظت منیزیم مقاومت به خوردگی این آلیاژها بهبود می‌یابد. مشابه تحلیل صورت پذیرفته توسط نینگ (۴۹)، این بهبود به جایگزین شدن لایه ZnO سطحی توسط یک لایه اکسید منیزیم نسبت داده شد که به دلیل بند گپ بالاتر و هدایت الکتریکی کمتر موجب کاهش شدت واکنش‌های کاتدی بین منیزیم و روی می‌شود.

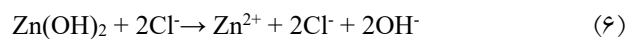
علی‌رغم تاثیر مثبت منیزیم در کاهش اندازه دانه‌ها، به نظر می‌رسد که افزودن این عنصر به روی خالص در محدوده آلیاژهای رقیق (حاوی کمتر از حدود یک درصد وزنی منیزیم) به‌واسطه تشکیل پیل‌های گالوانیک و ترغیب خوردگی موضعی، موجب افزایش نرخ خوردگی می‌شود اما افزودن مقادیر بیشتر آن، موجب کنترل و کاهش میزان خوردگی خواهد شد. واکنش‌های احتمالی تخریب زمینه آلیاژهای Zn-Mg در محیط SBF، شامل واکنش آندی (رابطه ۲) و واکنش کاتدی (رابطه ۳) به شرح زیر هستند (۵۲):



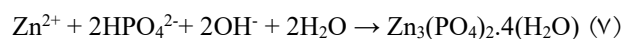
نتیجه این واکنش‌ها، لایه سطحی متشکل از محصولات خوردگی است که طی واکنش‌های روابط (۴) و (۵) تشکیل می‌شوند:



میزان پوشش سطحی و فشردگی این لایه تاثیر به‌سزایی بر رفتار خوردگی آلیاژ دارد. با این حال، نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که لایه هیدروکسید شکل گرفته روی سطح، غیرمتراکم بوده و قادر به محافظت مؤثر از آن در برابر ادامه خوردگی نیست (۵۳). در محیط SBF یون‌های کوچک کلر به‌سادگی به درون لایه مذکور نفوذ کرده و مطابق با رابطه (۶) در واکنش با هیدروکسید روی موجب تشکیل یون روی می‌شوند:



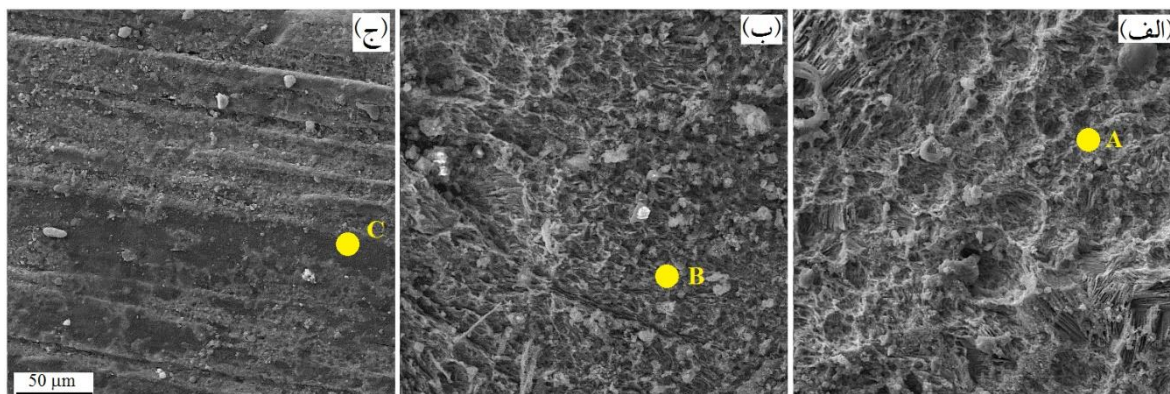
یون‌های رها شده روی طی واکنش شماره (۷) با یون‌های فسفات واکنش داده و فسفات روی نامحلول تشکیل می‌دهند. در صورت پوشش‌دهی کامل، این لایه قادر به محافظت از سطح بوده و دارای خاصیت زیست‌سازگاری نیز است (۵۲ و ۵۳):



در حضور منیزیم، تشکیل محصولات خوردگی حاوی منیزیم نیز روی سطح محتمل است زیرا پتانسیل ذرات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ کمتر از پتانسیل زمینه ($\alpha\text{-Zn}$) بوده و این نواحی آندی با سازوکار خوردگی گالوانیک به‌صورت مرجح مورد حمله قرار می‌گیرند

(۵۴ و ۵۵)؛ بنابراین حضور مقادیر مناسب منیزیم (حضور کسر مناسبی از ذرات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$) می‌تواند نرخ خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد (۵۶). بر اساس نتایج مطالعات گارسیا و همکاران (۵۷)، افزودن ۵/۰ و ۱ درصد وزنی منیزیم موجب بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای Zn-Mg می‌شود. با این حال، در توافق با نتایج تحقیقات جی و همکاران (۵۴)، به نظر می‌رسد که به علت پایین بودن کسر حجمی رسوبات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ در زمینه آلیاژ رقیق Zn-0.3Mg، حجم محصولات ناشی از خوردگی گالوانیک کم بوده و امکان تشکیل یک لایه پوشاننده و روپین روی سطح نمونه ZS وجود ندارد. یافته‌های پژوهشی به همکاران (۱۸) نیز حاکی از آن است که با افزایش غلظت منیزیم در آلیاژهای Zn-Mg مقاومت به خوردگی ابتدا کاهش یافته اما در ادامه افزایش می‌یابد. علت این امر، افزایش کسر حجمی فاز یوتکتیک (حاوی $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$) و اندازه دانه‌ها گزارش شده است. تصویر میکروسکوپی نشان‌دهنده مورفولوژی سطح خوردگی نمونه‌های ZS، ZC و ZF، به‌ترتیب در شکل‌های (۸-الف) تا (۸-ج) نشان داده شده است. در تایید نتایج خوردگی (شکل ۷) و تحلیل فوق، مشاهده می‌شود که سطح نمونه ZC توسط لایه‌ای از محصولات خورده‌گی پوشیده شده است. تشکیل این لایه را می‌توان به خوردگی گالوانیک نواحی یوتکتیک و خوردگی مرجع مرزهای دانه در این نمونه نسبت داد. با این حال، به نظر می‌رسد که به علت کم بودن کسر نواحی یوتکتیک (شکل ۲)، تراکم و پیوستگی لایه غنی از اکسیژن و کلر متشکل از محصولات خوردگی روی سطح نمونه ZS (شکل ۸-الف و جدول ۳) اندک است و این لایه احتمالاً در اثر حضور یون‌های کلراید، کربنات و فسفات در محلول SBF آسیب جدی دیده است. این مورد به‌صورت نمادین در شکل (۹-الف) نیز نشان داده شده است.

تراکم و کیفیت پوشاندگی لایه محصولات خوردگی تشکیل شده روی سطح نمونه ZC به‌مراتب بهتر از شرایط لایه مذکور روی سطح نمونه ZS است و ابعاد حفرات ناشی از خوردگی حفره‌ای نیز منطبق با بهسازی مؤثر ذرات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ به میزان قابل توجهی کاهش یافته است (شکل‌های ۸-الف و ۸-ب). همچنین



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی نشان‌دهنده مورفولوژی سطح خوردگی در ناحیه مشخص شده در (الف) آلیاژ ZS (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، (ب) آلیاژ ZC (سرعت انجماد ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و (ج) نمونه ZF.

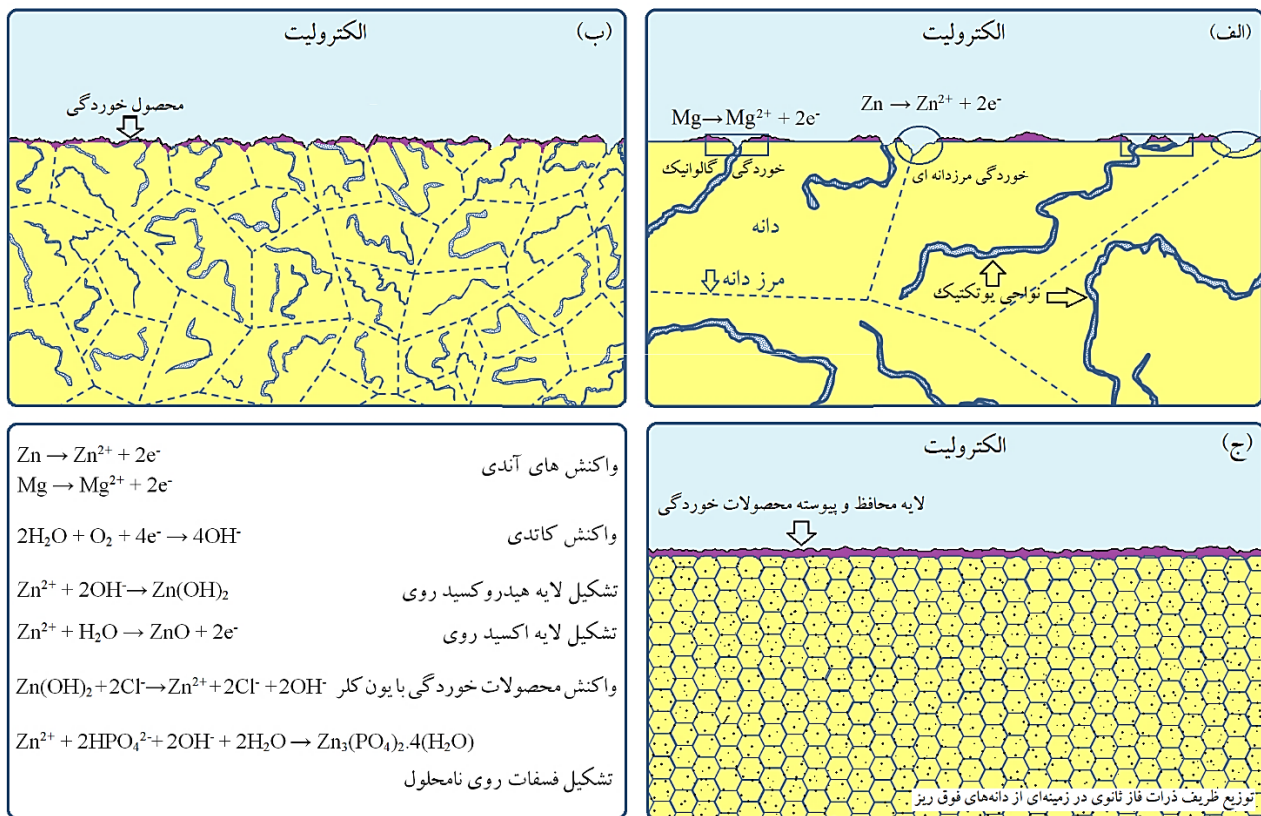
جدول ۳- نتایج آنالیز شیمیایی نقاط مشخص شده روی سطح خوردگی در شکل (۸)

آنالیز شیمیایی (درصد وزنی)			عنصر
نقطه C	نقطه B	نقطه A	
۳/۶۲	۲/۴۱	۳/۶۲	C
۶/۰۵	۸/۱۴	۱۱/۲۶	O
۰/۶۶	۰/۵۲	۰/۱۷	P
۰/۲۴	۰/۶۶	۰/۹۶	Cl
۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۱۴	Ca
۱/۹۹	۲/۰۵	۱/۶۸	Mg
۸۶/۹۴	۸۵/۷۵	۸۲/۱۷	Zn

افزایش شدید چگالی مرزدانه‌ها می‌شود. افزایش چگالی مرزهای دانه به‌عنوان مراکز پراثری مستعد خوردگی و مسیرهای مناسب برای نفوذ عناصر از داخل به نواحی سطحی (تسهیل واکنش‌های خوردگی)، ضمن افزایش حجم و توزیع یکنواخت محصولات خوردگی شرایط را برای تشکیل یک لایه رویین پیوسته و متراکم فراهم آورده (شکل ۹-ج و جدول ۳) و از سوی دیگر با سازوکار میخکوب کردن^{۳۳}، موجب بهبود چسبندگی لایه شکل‌گرفته به سطح نمونه می‌شود (۵۸). انتظار می‌رود که کاهش کسر تخلخل‌های گازی/انقباضی در نواحی سطحی نمونه ZC و به‌ویژه نمونه ZF نیز موجب بهبود مقاومت به خوردگی شود؛ زیرا این حفرات موجب افزایش سطح تماس با محلول خورنده شده و

مطابق انتظار و در تطابق با نتایج فوق، سطح نمونه ZF توسط لایه‌ای هموار و تقریباً متراکم حاوی مقادیر کمتر اکسیژن و کلر پوشیده شده است (شکل‌های ۸-ج و ۹-ج و جدول ۳). به نظر می‌رسد که حضور این لایه به دلیل ممانعت از تماس مستقیم سطح و محلول خورنده، نرخ و جریان خوردگی نمونه را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد.

همان‌گونه که به‌صورت نمادین در شکل‌های (۹-ب) و (۹-ج) نیز نشان داده شده است، افزایش سرعت انجماد ضمن کاهش اندازه دانه‌ها موجب توزیع ظریف و یکنواخت اجزای ریزساختاری می‌شود. به‌طور مشابه، اعمال فرایند FSP نیز ضمن حذف شبکه دندریتی آلیاژ، موجب توسعه دانه‌های فوق ریز و



شکل ۹- تصویر نمادین نشان دهنده وقوع خوردگی در نمونه های (الف) ZS، (ب) ZC و (ج) ZF.

نفوذ محلول خورنده به لایه های زیر سطح و آغاز خوردگی در آن نواحی را تسهیل می نمایند (۵۹ و ۶۰).

در پایان خاطر نشان می شود که طی اجرای عملیات تکمیلی، تغییرات ریزساختاری شامل کاهش اندازه دانه، کاهش میزان تخلخل و توزیع فوق ظریف و یکنواخت ترکیبات بین فلزی $Mg_{21}Zn_{11}$ در زمینه به طور هم زمان رخ داده و رفتار خوردگی آلیاژ ناشی از اثر هم افزایی این تغییرات است. تفکیک سهم هر یک از این موارد روی رفتار خوردگی، نیازمند انجام آزمایش های تکمیلی است.

۴- نتیجه گیری

۱. ساختار آلیاژ $Zn-0.3Mg$ شامل شبکه دندریتی $\alpha-Zn$ و نواحی یوتکتیک $\alpha-Zn/Mg_{21}Zn_{11}$ در نواحی بین دندریتی است. افزودن منیزیم موجب توسعه دانه های ریز و هم محور با اندازه مؤثر $157/16 \pm 26/9$ میکرومتر در مقایسه با دانه های درشت

ستونی با ابعاد 3342 ± 509 میکرومتر در نمونه روی خالص می شود.

۲. با افزایش سرعت انجماد از ۴/۱ به ۱۴/۷ درجه سانتی گراد بر ثانیه، ابعاد لایه های $Mg_{21}Zn_{11}$ در فاز یوتکتیک کاهش یافته، توزیع فاز یوتکتیک در زمینه یکنواخت تر می شود و فاصله بین بازوهای ثانویه دندریتی حدود ۷۵ درصد کاهش می یابد. افزایش سرعت انجماد همچنین موجب افزایش کسر ناحیه یوتکتیک از حدود ۸/۳ به حدود ۹/۶ درصد و کاهش ابعاد و میزان تخلخل ها می شود. فرایند FSP نیز موجب حذف ساختار دندریتی، خردایش و توزیع بسیار یکنواخت ترکیبات بین فلزی $Mg_{21}Zn_{11}$ در زمینه، حذف تخلخل ها و توسعه دانه های فوق ریز و هم محور ناشی می شود.

۳. افزودن ۰/۳ درصد وزنی منیزیم، به سبب ترغیب خوردگی گالوانیک بین رسوبات $Mg_{21}Zn_{11}$ و زمینه روی، موجب افزایش ۵۰ درصدی جریان و افزایش ۱۰۰ درصدی نرخ

به دست آمده، چگالی جریان کلیه نمونه‌های فرآوری شده در محدوده مناسب برای آلیاژهای زیست تخریب پذیر پایه روی (بین ۱ تا ۱۰۰ میکروآمپر بر سانتی متر مربع) و سرعت خوردگی نمونه‌ها در محدوده پیشنهاد شده برای آلیاژهای زیست تخریب پذیر ($0.04/14 \text{ mm/yy}$ - $0/0$) است.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از موسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

سارا علی‌دادی: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج. **رضا تقی‌آبادی:** طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، راهنمایی پروژه، مدیریت منابع، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله. **مرتضی ثقفی یزدی:** طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، راهنمایی پروژه، نوشتن مقاله.

خوردگی نسبت به روی خالص می‌شود. با این حال، به علت کم بودن کسر حجمی رسوبات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ، حجم محصولات ناشی از خوردگی گالوانیک کم بوده و تشکیل یک لایه پوشاننده محافظ روی سطح نمونه ZS سخت است.

۴. بهسازی تبریدی و FSP، موجب ارتقای مقاومت به خوردگی آلیاژ Zn-0.3Mg در محیط SBF می‌شود به گونه‌ای که چگالی جریان خوردگی در دو نمونه ZC و ZF، به ترتیب حدود $20/9$ و $19/6$ میکروآمپر بر سانتی متر مربع است که در مقایسه با نمونه ZS ($38/8$ میکروآمپر بر سانتی متر مربع)، به ترتیب حدود 46 و 49 درصد کمتر است. همچنین نرخ خوردگی در دو نمونه ZC و ZF، به ترتیب حدود 0.068 mm/yy و 0.064 mm/yy است که در مقایسه با نمونه ZS (0.126 mm/yy) کمتر است. نتایج آزمایش امپدانس نیز حاکی از تاثیر مثبت بهسازی تبریدی و FSP بر مقاومت به خوردگی آلیاژ Zn-0.3Mg است.

۵. با توجه به ماهیت آندی ذرات $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ نسبت به زمینه ($\alpha\text{-Zn}$)، کاهش کسر حجمی این رسوبات در آلیاژ رقیق Zn-0.3Mg و توزیع فوق ظریف و یکنواخت آن‌ها پس از FSP و بهسازی حرارتی، در کنار کاهش اندازه دانه‌ها و حذف نقائص ریختگی، موجب کاهش خوردگی موضعی و توسعه خوردگی یکنواخت آلیاژ و تشکیل یک لایه رویین از محصولات خوردگی غیرمضر می‌شود. بر اساس نتایج

واژه‌نامه

1. biodegradable
2. implants
3. stent
4. sever plastic deformation (SPD)
5. equal channel angular pressing (ECAP)
6. high pressure torsion (HPT)
7. hot extrusion (HE)
8. drawing
9. friction stir processing (FSP)
10. dynamic recrystallization (DRX)
11. Orowan
12. chill modification
13. dross
14. scanning electron microscope (SEM)
15. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
16. X-ray diffraction (XRD)
17. simulated body fluid (SBF)
18. secondary dendrite arm spacing (SDAS)
19. thermal undercooling
20. embryo
21. segregation
22. growth restriction factor (GRF)
23. equilibrium partitioning coefficient
24. interdendritic feeding channels
25. capillary pressure
26. stir zone (SZ)
27. thermo-mechanically affected zone (TMAZ)
28. particle stimulated nucleation (PSN)

29. Zener pinning
30. constant phase element (CPE)
31. band gap

32. laser powder bed fusion
33. pegging mechanism

مراجع

1. Shi ZZ, Gao XX, Zhang HJ, Liu XF, Li HY, Zhou C, et al. Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties. *Bioact Mater*. 2020;5(2):210-218. <http://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.010>
2. Soleymani F, Emadi R. Evaluation of bioactivity and corrosion behavior of AZ91 alloy with polymer/ceramic composite coating. *J Adv Mater Eng*. 2022;38(4):73-85. <http://doi.org/10.47176/jame.38.3.20201> (In Persian)
3. Ilich JZ, Kerstetter JE. Nutrition in bone health revisited: a story beyond calcium. *J Am Coll Nutr*. 2000;19(6):715-737. <http://doi.org/10.1080/07315724.2000.10718070>
4. Yang H, Wang C, Liu C, Chen H, Wu Y, Han J, et al. Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model. *Biomater*. 2017;145:92-105. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.08.022>
5. Niu J, Tang Z, Huang H, Pei J, Zhang H, Yuan G, et al. Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application. *Mater Sci Eng C* 2016;69:407-413. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.082>
6. Zareian Z, Emamy M, Malekan M, Mirzadeh H, Kim WJ, Bahmani A. Tailoring the mechanical properties of Mg-Zn magnesium alloy by calcium addition and hot extrusion process. *Mater Sci Eng A* 2020;774:138929. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138929>
7. Safari N, Kharaziha M, Toroghinejad M, Kharaziha M, Saeedi V. Influence of Cu element on degradation rate and biological properties of Mg-Al-Cu alloy prepared by spark plasma sintering. *J Adv Mater Eng*. 2022;38(3):87-99. <http://doi.org/10.47176/jame.38.3.20931> (In Persian)
8. Ji C, Ma A, Jiang J, Song D, Liu H, Guo S. Research status and future prospects of biodegradable Zn-Mg alloys. *J Alloys Comp*. 2024;174669. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174669>
9. Milenin A, Kustra P, Lelek-Borkowska U, Wróbel M, Marzec M, Sulej-Chojnacka J, et al. In vitro and in vivo degradation of the new dissolvable surgical wire, produced from Zn based low alloy by hot and cold drawing. *Metall Mater Trans A* 2024;55(9):3434-4349. <http://doi.org/10.1007/s11661-024-07470-0>
10. Jin H, Zhao S, Guillory R, Bowen PK, Yin Z, Griebel A, et al. Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (< 0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation. *Mater Sci Eng C* 2018;84:67-79. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.021>
11. Li R, Ding Y, Zhang H. Toughness and strength coordination in a low-alloy Zn-0.5 Mg alloy via extrusion and post-deformation annealing. *Metals Mater Int*. 2023;29(10):2807-2825. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01420-y>
12. Pieła K, Błaż L, Bochniak W, Ostachowski P, Łagoda M, Żabiński P, et al. Self-hardening of low-alloyed zinc for biodegradable application. *J Alloys Comp*. 2019;810:151883. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151883>
13. Ye L, Liu H, Sun C, Zhuo X, Ju J, Xue F, et al. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn-0.1 Mg alloy using room-temperature ECAP. *J Alloys Comp*. 2022;926:166906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906>
14. Huang H, Liu H, Wang LS, Li YH, Agbedor SO, Bai J, et al. A high-strength and biodegradable Zn-Mg alloy with refined ternary eutectic structure processed by ECAP. *Acta Metall Sin (Eng Lett)*. 2020;33(9):1191-11200. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01027-x>
15. Martynenko N, Anisimova N, Rybalchenko O, Kiselevskiy M, Rybalchenko G, Tabachkova N, et al. Structure, biodegradation, and in vitro bioactivity of Zn-1% Mg alloy strengthened by high-pressure torsion. *Mater*. 2022;15(24):9073. <https://doi.org/10.3390/ma15249073>
16. Sułkowski B, Pałka P, Boczek G, Lee R, Horky J, Zehetbauer MJ, et al. Mechanical and corrosion properties of Zn-0.5 Mg and Zn-1.0 Mg alloys processed by HPT. *Mater Sci Eng A* 2025;930:148139. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2025.148139>
17. Jarzębska A, Bieda M, Maj Ł, Chulist R, Wojtas D, Strąg M, et al. Controlled grain refinement of biodegradable Zn-Mg alloy: the effect of magnesium alloying and multi-pass hydrostatic extrusion preceded by hot extrusion. *Metall Mater Trans A* 2020;51(12):6784-6796. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06032-4>
18. Shen C, Liu X, Fan B, Lan P, Zhou F, Li X, et al. Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2 Mg alloy for biodegradable implants. *RSC Adv*. 2016;6(89):86410-86419. <http://doi.org/10.1039/c6ra14300h>
19. Jin H, Zhao S, Guillory R, Bowen PK, Yin Z, Griebel A, et al. Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (< 0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation. *Mater Sci Eng C* 2018;84:67-79. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.021>

20. Milenin A, Kustra P, Lelek-Borkowska U, Wróbel M, Marzec M, Sulej-Chojnacka J, et al. In Vitro and in Vivo degradation of the new dissolvable surgical wire, produced from Zn based low alloy by hot and cold drawing. *Metall Mater Trans A* 2024;55(9):3434-4349. <https://doi.org/10.1007/s11661-024-07470-0>
21. Lu K, Ma L, Fu T, Cui Q, Ji S. Changes in effective grain delineation criteria induced by strong texturing of Zn-0.15 Mg alloys after friction stir processing. *Mater Lett*. 2024;357:135751. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135751>
22. Naik MV, Narasaiah N, Chakravarthy P, Kumar RA. Microstructure and mechanical properties of friction stir processed Zn-Mg biodegradable alloys. *J Alloys Comp*. 2024;970:172160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172160>
23. Zadali Mohammad Kotiyani M, Ranjbar K. The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Al/Al₃Zr + Al₃Ti in-situ hybrid composite fabricated by friction stir processing. *J Adv Mater Eng*. 2022;38(1):49-64. <http://doi.org/10.29252/jame.38.1.49> (In Persian)
24. Zykova AP, Tarasov SY, Chumaevskiy AV, Kolubaev EA. A review of friction stir processing of structural metallic materials: process, properties, and methods. *Metals*. 2020;10(6):772. <https://doi.org/10.3390/met10060772>
25. Naik MV, Narasaiah N, Chakravarthy P, Kumar RA. Microstructure and mechanical properties of friction stir processed Zn-Mg biodegradable alloys. *J Alloys Comp*. 2024;970:172160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172160>
26. Lu K, Ma L, Fu T, Cui Q, Ji S. Changes in effective grain delineation criteria induced by strong texturing of Zn-0.15 Mg alloys after friction stir processing. *Mater Lett*. 2024;357:135751. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135751>
27. Akbari F, Golkaram M, Beyrami S, Shirazi G, Mantashloo K, Taghiabadi R, et al. Effect of solidification cooling rate on microstructure and tribology characteristics of Zn-4Si alloy. *Int J Miner Metall Mater*. 2024;31(2):362-373. <http://doi.org/10.1007/s12613-023-2764-9>
28. Vida T, Cruz C, Barros A, Cheung N, Brito C, Garcia A. Biodegradable Zn–1wt.% Mg (–0.5 wt.% Mn) alloys: influence of solidification microstructure on their corrosion behavior. *Surf*. 2023;6(3):268-280. <http://doi.org/10.3390/surfaces6030019>
29. Vida TA, Brito C, Lima TS, Spinelli JE, Cheung N, Garcia A. Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties. *Curr App Phys*. 2019;19(5):582-598. <http://doi.org/10.1016/j.cap.2019.02.013>
30. Shi ZZ, Gao XX, Chen HT, Liu XF, Li A, Zhang HJ, et al. Enhancement in mechanical and corrosion resistance properties of a biodegradable Zn-Fe alloy through second phase refinement. *Mater Sci Eng C* 2020;116:111197. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111197>
31. Yousefi D, Taghiabadi R, Shaeri MH, Abedinzadeh P. Enhancing the mechanical properties of Si particle reinforced ZA22 composite by Ti–B modification. *Int J Metalcast*. 2021;15(1):206-215. <http://doi.org/10.1007/s40962-020-00447-w>
32. Liu S, Kent D, Doan N, Dargusch M, Wang G. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys. *Bioact Mater*. 2019;4:8-16. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.11.001>
33. Date N, Yamamoto S, Watanabe Y, Sato H, Nakano S, Sato N, et al. Effects of solidification conditions on grain refinement capacity of TiC in directionally solidified Ti6Al4V alloy. *Metall Mater Trans A* 2021;52(8):3609-27. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06333-2>
34. Song X, Li S, Zhao H, Guo W, Ru Y, Zhang T, et al. Effect of carbon content on solidification behavior of a Mo-and Al-rich nickel-based single-crystal superalloy. *Mater Des*. 2026:115601. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2026.115601>
35. Safary E, Taghiabadi R, Ghoncheh MH, Emami M, Yazdi MS. Effect of solidification cooling rate on corrosion behavior of Al-15Mg2Si composites. *Mater Today Commun*. 2024;38:107948. <http://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107948>
36. Abboud JH, Kayitmazbatir M. Microstructural evolution and hardness of rapidly solidified hypereutectic Al-Si surface layers by laser remelting. *Adv Mater Proc Technol*. 2022;8(4):4136-4155. <http://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2037352>
37. Liu Z, Qiu D, Wang F, Taylor JA, Zhang M. Effect of grain refinement on tensile properties of cast zinc alloys. *Metall Mater Trans A* 2016;47(2):830-841. <http://doi.org/10.1007/s11661-015-3229-1>
38. Liu Z, Li R, Jiang R, Li X, Zhang M. Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys. *J Alloys Comp*. 2016;687:885-892. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.196>
39. Liu CY, Murakami K, Okamoto T. Effect of capillary pressure on interdendritic liquid flow. *Acta Metall*. 1986;34(1):159-166. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90243-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90243-9)
40. Ahmadi Z, Taghiabadi R, Saghafi Yazdi M. Effect of solidification rate on mechanical and corrosion behavior of Zn-xAl biodegradable alloys. *J Metall Mater Eng*. 2025. <http://doi.org/10.22067/jmme.2025.93286.1207> (In Persian)
41. Zhang Y, Xue C, Wang J, Yang X, Li Q, Wang S, et al. Quantifying the effects of hydrogen concentration and cooling rates on porosity formation in Al–Li alloys. *J Mater Res Technol*. 2023;26:1938-1954. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.017>

42. Huang KE, Logé RE. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. *Mater Des.* 2016;111:548-74. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.012>
43. Rana K, Razaghian A, Moharami A, Taghiabadi R. Achieving synergistic strength-ductility improvement in as-cast Ca-modified Mg-Mg₂Si composites through multi-pass FSP and Cu addition. *J Mater Res Technol.* 2026;40:3007-3024. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2026.01.017>
44. Kabir H, Munir K, Wen C, Li Y. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives. *Bioact Mater.* 2021;6(3):836-79. <http://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.09.013>
45. Roesner M, Zankovic S, Kovacs A, Benner M, Barkhoff R, Seidenstuecker M. Mechanical properties and corrosion rate of ZnAg₃ as a novel bioabsorbable material for osteosynthesis. *J Func Biomater.* 2024;15(2):28. <https://doi.org/10.3390/jfb15020028>
46. Qin Y, Liu A, Guo H, Shen Y, Wen P, Lin H, et al. Additive manufacturing of Zn-Mg alloy porous scaffolds with enhanced osseointegration: In vitro and in vivo studies. *Acta Biomater.* 2022;145:403-415. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.03.055>
47. Liu X, Sun J, Yang Y, Pu Z, Zheng Y. In vitro investigation of ultra-pure Zn and its mini-tube as potential bioabsorbable stent material. *Mater Lett.* 2015;161:53-56. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.107>
48. Vojtěch D, Kubásek J, Šerák J, Novák P. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta Biomater.* 2011;7(9):3515-3522. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008>
49. Ning J, Ma ZX, Zhang LJ, Wang DP, Na SJ. Effects of magnesium on microstructure, properties and degradation behaviors of zinc-based alloys prepared by selective laser melting. *Mater Res Exp.* 2022;9(8):086511. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac88b7>
50. Kubásek J, Dvorský D, Čapek J, Pinc J, Vojtěch D. Zn-Mg biodegradable composite: Novel material with tailored mechanical and corrosion properties. *Mater.* 2019;12(23):3930. <http://doi.org/10.3390/ma12233930>
51. Han C, Huang J, Ye X, Liu B, Dong Z, Yang Y, et al. Microstructure evolution and ductility improvement of additively manufactured biodegradable zinc-magnesium alloys via annealing. *Int J Bioprinting.* 2024;10(4):3034. <http://doi.org/10.36922/ijb.3034>
52. Huang T, Liu Z, Wu D, Yu H. Microstructure, mechanical properties, and biodegradation response of the grain-refined Zn alloys for potential medical materials. *J Mater Res Technol.* 2021;15:226-240. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.024>
53. Hammam RE, Abdel-Gawad SA, Moussa ME, Shoeib M, El-Hadad S. Study of microstructure and corrosion behavior of cast Zn-Al-Mg alloys. *Int J Metalcast.* 2023;17(4):2794-2807. <http://doi.org/10.1007/s40962-022-00944-0>
54. Ji C, Ma A, Jiang J, Song D, Liu H, Guo S. Research status and future prospects of biodegradable Zn-Mg alloys. *J Alloys Comp.* 2024;993:174669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174669>
55. Martynenko N, Anisimova N, Rybalchenko O, Kiselevskiy M, Rybalchenko G, Tabachkova N, et al. Structure, biodegradation, and in vitro bioactivity of Zn-1% Mg alloy strengthened by high-pressure torsion. *Mater.* 2022;15(24):9073. <https://doi.org/10.3390/ma15249073>
56. Jin H, Zhao S, Guillory R, Bowen PK, Yin Z, Griebel A, et al. Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (< 0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation. *Mater Sci Eng C* 2018;84:67-79. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.021>
57. García-Mintegui C, Córdoba LC, Buxadera-Palomero J, Marquina A, Jiménez-Piqué E, Ginebra MP, et al. Zn-Mg and Zn-Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility. *Bioact Mater.* 2021;6(12):4430-4446. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.015>
58. Ansarian I, Taghiabadi R, Amini S, Saboori A. Enhancing the corrosion behavior of laser powder bed fusion processed CP-Ti via ultrasonic peening. *Mater Lett.* 2024;354:135410. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135410>
59. Linder C, Mehta B, Sainis S, Lindén JB, Zanella C, Nyborg L. Corrosion resistance of additively manufactured aluminium alloys for marine applications. *NPJ Mater Degrad.* 2024;8(1):46. <http://doi.org/10.1038/s41529-024-00459-5>
60. Wang Y, Chen S, Peng Y, Zheng X, Li D, Nie C, et al. Effect of porosity on the corrosion behavior of FeCoNiMnCr x porous high-entropy alloy in 3.5 Wt.% NaCl solution. *Metals* 2025;15(2):210. <https://doi.org/10.3390/met15020210>