

تحلیل تجربی خواص سایشی یک ایمپلنت استخوانی زیست سازگار

اسما قنبری^۱، فرامرز آشنای قاسمی^{۲*}، حسن جعفری^۳^۱ کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران^۲ دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران^۳ دانشیار، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: f.a.ghasemi@sru.ac.ir

چکیده

واژگان کلیدی

آلیاژهای منیزیم
زیست سازگار
نرخ سایش
ضریب اصطکاک
محیط شبیه ساز بدن انسان

تاریخچه مقاله

تاریخ دریافت ۱۳۹۸/۰۲/۰۱
تاریخ پذیرش ۱۳۹۸/۰۵/۱۲

پژوهش حاضر دربرگیرنده خواص سایشی آلیاژ زیست سازگار $Mg-5Zn-1Y-xCa$ با درصدهای مختلف وزنی کلسیم است. آزمایش‌ها در محیط شبیه‌ساز بدن انسان برای بارگذاری‌های ۱۰ تا ۴۰ نیوتن و سرعت ۳۰ دور بر دقیقه، در فاصله ثابت ۱۰۰ متر و به روش پین بر دیسک، انجام شده است. ضریب اصطکاک و نرخ‌های سایش در ۵ مرحله اندازه‌گیری و محاسبه شده و با استفاده از رسم نمودار، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز (EDS)، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان‌دهنده کاهش نرخ سایش و ضریب اصطکاک، به ازای افزایش بارگذاری، در کلیه آلیاژهای مورد بررسی بود. افزایش در محتوای کلسیم نیز کاهش خواص سایشی را نشان داد و مکانیزم سایشی غالب رخ داده در اکثر نمونه‌ها، خراشان بود. نمونه آلیاژ فاقد کلسیم، کمترین مقدار ضریب اصطکاک را برای بیشترین بارگذاری نشان داد، درحالی‌که در کمترین بارگذاری، آلیاژ حاوی بیشترین مقدار کلسیم، بیشترین ضریب اصطکاک را به خود اختصاص داد. علاوه بر این، کلیه مقادیر نرخ سایش، بین ۰/۰۰۰۱۹ و ۰/۰۰۰۵۷ میلی‌متر مربع قرار گرفت و برای هر دو فاکتور ضریب اصطکاک و نرخ سایش، بارگذاری ۴۰ نیوتن نمودارهای یکنواخت‌تری را نشان داد.

۱ مقدمه

تقاضای روز افزون برای استفاده از بیومواد فلزی، سبب تمایل بیشتر پژوهشگران جهت استفاده از ایمپلنت‌هایی با حداقل اثرات جانبی شده است. از یک سو خارج‌سازی ایمپلنت‌ها، طی عمل جراحی مجدد، همواره موجب نگرانی است و از سوی دیگر باقی ماندن درازمدت ایمپلنت‌های فلزی دائمی، نظیر فولاد زنگ نزن، آلیاژهای تیتانیوم و آلیاژهای کبالت-کروم در بدن انسان، به دلیل آنکه از سوی سیستم ایمنی بدن مورد هدف قرار گرفته و سبب التهاب موضعی می‌شود، می‌تواند منجر به واکنش‌های آلرژیک و حساسیت شود [۱]. از آنجا که ایمپلنت‌های زیست تخریب‌پذیر، پس از عمل ایمپلنت گذاری اولیه، خود به خود در بدن تجزیه شده و جذب می‌شوند، چنین اثرات سوئی نداشته و استفاده از آن‌ها مناسب می‌باشد [۲، ۱].

منیزیم و آلیاژهایش، فلزات کم‌وزنی هستند که در سال‌های اخیر، به دلیل خواص مکانیکی عالی، زیست-تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری خوبشان، جهت کاربردهای زیست‌پزشکی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. چگالی منیزیم و آلیاژهایش ($2 \text{ g/cm}^3 - 1/78$) در مقایسه با دیگر آلیاژهای فلزی زیست‌پزشکی، مشابهت زیادی با استخوان طبیعی ($2/1 \text{ g/cm}^3 - 1/8$) دارد. مدول الاستیک آلیاژهای منیزیم ($45 - 41 \text{ GPa}$) نسبت به آلیاژهای تیتانیوم ($117 - 110 \text{ GPa}$)، فولاد زنگ نزن ($210 - 205 \text{ GPa}$) و آلیاژهای کبالت-کروم (230 GPa)، به استخوان طبیعی ($20 - 3 \text{ GPa}$) نزدیک‌تر است که می‌تواند اثر تمرکز تنش را بین ایمپلنت و استخوان طبیعی، کاهش

دهد [۴-۷]. منیزیم به طور طبیعی در بافت استخوان یافت می‌شود و از عناصر ضروری برای بدن انسان است که از زیست‌تجزیه‌پذیری در محیط‌های فیزیولوژیکی بدن برخوردار است [۱، ۸]. به ویژه، یون‌های منیزیم Mg^{2+} در بدن انسان به مقدار فراوانی وجود دارند و در بسیاری از واکنش‌های متابولیکی و مکانیزم‌های بیولوژیکی، دخیل هستند. معمولاً بدن انسانی به وزن ۷۰ کیلوگرم، حاوی تقریباً ۲۱ تا ۳۵ گرم منیزیم است و روزانه ۱۸۰ تا ۳۵۰ میلی‌گرم منیزیم نیاز دارند [۶، ۹، ۱۰]. از یک طرف غلظت بالای یون منیزیم می‌تواند به فعال‌سازی سلول‌های استخوانی و افزایش حجم استخوان حول ایمپلنت منیزیمی منجر شود [۱۱] و از طرف دیگر علاوه بر اینکه ایمپلنت‌های منیزیم در بدن جذب می‌شوند، محصولات خوردگی‌شان نیز به بافت‌های اطراف آسیب نمی‌رساند [۱۱، ۱۲]. بدین ترتیب، منیزیم و آلیاژهایش به عنوان ایمپلنت‌های ارتوپدی در عمل جراحی استخوان [۱۱] و همچنین استنت‌های عروقی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸، ۱۳، ۱۴]. به عنوان مثال، گزارش‌ها نشان می‌دهد که استنت‌های منیزیم زیست‌تخریب‌پذیر می‌تواند در دست‌یابی فوری به نتایج آنژیوگرافی سودمند باشد [۱۵].

برای ایمپلنت‌های ارتوپدی زیست‌تخریب‌پذیر، خواص ویژه‌ای نظیر استحکام، مدول الاستیک، و نرخ خوردگی مناسب و غیرسمی بودن حائز اهمیت است [۱۶]. از این رو، استفاده از عناصر آلیاژی مناسب جهت ایمپلنت‌های منیزیمی بسیار مورد توجه است. فلزات زیست‌تخریب‌پذیر جدید پایه منیزیم و پایه آهن، فلزات شیشه‌ای حجمی پایه کلسیم و پایه استرانسیم و

Ca به ترکیب سه تایی Mg-Zn-Y سبب تشکیل فاز $Ca_7Mg_6Zn_3$ ، علاوه بر فازهای α -Mg و I-phase در ریزساختار می‌شود. از این رو، آلیاژ چهار تایی Mg-Zn-Y-Ca شامل فازهای زمینه I و $Ca_7Mg_6Zn_3$ می‌باشد. بررسی خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم $Mg-5Zn-1Y-xCa$ (برای $x = 0$ تا ۱ درصد وزنی کلسیم) مقاومت خوردگی مناسب این آلیاژها را در محیط شبیه‌ساز بدن نشان می‌دهد [۳۰]. نشان داده شده است که پس از عمل ایمپلنت‌گذاری، بدون تردید، رفتارهای میکروحرکتی بین ایمپلنت و استخوان انسان، تحت تأثیر خوردگی *in vivo*، ایجاد می‌شود [۳۱]. از این رو، توجه به رفتارهای سایشی و اصطکاک آلیاژهای کاندیدای زیست‌پزشکی ضروری است. در مطالعات زیادی، خواص سایشی آلیاژهای تجاری نظیر AZ91D [۳۲]، AM50B [۳۳]، رنوگست AZ91 و کامپوزیت‌های AZ91/SiCp [۳۴]، AM60B [۳۵] و ... که اغلب کاربردهای صنعتی دارند، بررسی شده است. با این حال در مورد رفتارهای سایشی و اصطکاک آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر، به ویژه در محیط بدن انسان، مطالعات کمی انجام شده است. بررسی خواص سایشی آلیاژ $Mg-2Zn-0.2Mn$ [۳۱] و $Mg-Zn-Ca$ [۳۶] نشان داد که نرخ سایش این آلیاژها در محیط SBF، نسبت به محیط خشک، بیشتر است؛ که این به سبب اثر خوردگی در محیط SBF به وجود آمده است. در واقع اثر روان‌کار SBF باعث کاهش ضریب اصطکاک شده و نرخ سایش را به دلیل تولید محصولات خوردگی، افزایش می‌دهد. در مطالعه دیگری نیز که بر روی آلیاژ زیست‌سازگار $Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr$ انجام شده است، این نتیجه مورد تأیید واقع می‌شود [۳۷].

در این تحقیق رفتارهای سایشی و اصطکاک آلیاژهای $Mg-5Zn-1Y-xCa$ (wt % $x = 0 - 1$) که پیش از این، خواص خوردگی مناسبی را در محیط شبیه‌ساز بدن انسان SBF از خود نشان داده‌اند، بررسی شده است. از آنجا که کاربردهای ایمپلنتی این آلیاژ بیشتر مدنظر است، خواص سایشی آلیاژ مذکور، در محیط شبیه‌ساز بدن انسان، مورد آزمایش واقع شده است.

۲ مواد و روش‌ها

۱.۲ آماده‌سازی نمونه‌ها

آلیاژ ریخته‌گری $Mg-5Zn-1Y-xCa$ ($x = 0 - 1$) از شمش Mg تجاری خلوص بالا (۹۹/۹ درصد)، Zn خالص (۹۹/۹ درصد)، آمیزان $Mg-30Y$ و Ca خالص (۹۹/۹ درصد) توسط کوره مقاومت الکتریکی (AZAR FURNACES-VM10L1200) آماده‌سازی شد. در ابتدا یک بوته فولادی درون کوره تا دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده و سپس Mg خالص درون آن شارژ گردید. پس از گذشت ۱۰ دقیقه و ذوب کامل شمش منیزیم، آمیزان $Mg-30Y$ به مذاب Mg خالص، اضافه گردید. سپس، Zn که تا دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شده بود و در آخر Ca، متناسب با درصدهای وزنی مورد نظر، به ترکیب به دست آمده، افزوده شد. ترکیب آمیزان $Mg-30Y$ در جدول ۱ گزارش شده است.

دیگر فلزات زیست‌تخریب‌پذیر نظیر Zn و آلیاژهایش، با تأکید بر ریزساختار، خواص مکانیکی، رفتارهای تخریب‌پذیری و عملکردهای *in vivo* و *in vitro*، تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳].

روی (Zn) با حضور ۸۵ درصد در عضله و استخوان، ۱۱ درصد در پوست و کبد و حدود ۴ درصد در دیگر بافت‌های بدن، یکی از فراوان‌ترین عناصر ضروری بدن انسان است. همچنین روی در ساختار و عملکرد تعداد زیادی از ماکرومولکول‌ها و واکنش‌های بیش از ۳۰۰ آنزیم دخیل است [۱۷]. کمبود روی در بدن، سبب اختلال در سنتز DNA^۱ و متابولیسم پروتئین شده و اثراتی منفی بر رشد استخوان دارد [۱۰]. روی، سبب افزایش مقاومت خوردگی و استحکام آلیاژهای منیزیم از طریق تشکیل محلول جامد می‌شود [۱۸، ۱۳]. این عنصر با منیزیم، ترکیبات بین فلزی مختلفی از جمله α -Mg، Mg_2Zn_{11} ، $MgZn_2$ ، Mg_2Zn_3 می‌کند. همچنین بررسی آلیاژ $Mg-6Zn$ نشان داده است که زیست‌سازگاری این آلیاژ در بدن بسیار مطلوب بوده و عنصر روی موجود در آن، سبب کاهش نرخ خوردگی در سیال شبیه‌ساز بدن^۲ می‌شود [۱۹]. علاوه بر این، نشان داده شده است که آلیاژ دوتایی منیزیم-روی، حاوی ۵ درصد روی، مقاومت به خوردگی خوبی دارد [۲۰] و با محتوای ۴ درصد، برای بالا بردن استحکام‌های کششی و خزشی مناسب است [۲۱].

کلسیم (Ca) یکی از عناصر ضروری بدن و تشکیل‌دهنده اصلی استخوان است و رشد استخوان را سرعت می‌بخشد. کلسیم در پیام‌رسانی شیمیایی سلول‌ها نیز نقشی اساسی دارد و به‌ویژه آزاد شدن همزمان یون‌های کلسیم و منیزیم در بدن، جهت التیام استخوان‌ها سودمند است [۱۰]. آلیاژهای $Mg-Zn-Ca$ به عنوان ایمپلنت‌های فلزی زیست‌تجزیه‌پذیر، به دلیل زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی خوب، بسیار مورد توجه‌اند. این آلیاژها در محیط *in vitro* سمیت سلولی ایجاد نمی‌کنند و بنابراین می‌توانند انتخاب مناسبی جهت کاربردهای زیست‌پزشکی باشند [۱۴، ۲۲، ۲۳].

ایتریم (Y) به عنوان یکی از عناصر کمیاب زمین، بر اساس مطالعاتی که اخیراً صورت گرفته، می‌تواند اثر سودمندی بر مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی آلیاژهای منیزیم داشته باشد [۲۴]. همچنین افزودن این عنصر به آلیاژ می‌تواند باعث افزایش استحکام و شکل‌پذیری شود [۲۵]. ژانگ و همکارانش [۲۶] با بررسی آلیاژ $Mg-Zn-Y$ نشان دادند که این آلیاژ نسبت به AZ91 و AZ31 دارای خواص خوردگی بهتری است و این به سبب افزودن عنصر Y به ترکیب، ایجاد شده است. آنها بر این باورند که آلیاژ سه تایی $Mg-Zn-Y$ به سبب خواص مناسب، می‌تواند جهت کاربردهای زیست‌پزشکی مانند ایمپلنت‌های استخوانی، مورد استفاده قرار گیرد.

آلیاژهای $Mg-Zn-Y$ عمدتاً شامل زمینه منیزیمی (α -Mg) و ترکیبات بین‌فلزی I-phase (Mg_3YZn_6) و W-phase ($Mg_3Zn_3Y_2$) می‌باشد [۲۸، ۲۷] و ترکیب بین‌فلزی پایدار $Ca_7Mg_6Zn_3$ در سیستم‌های سه‌تایی $Mg-Zn-Ca$ تشکیل می‌شود [۱۴، ۲۴، ۲۵، ۲۹]. فاز Mg_3YZn_6 مقاومت به خوردگی آلیاژ را بهبود می‌بخشد [۲۳] و ترکیب $Ca_7Mg_6Zn_3$ ، رشد دانه را حین تغییر شکل آلیاژ، محدود می‌سازد [۲۹، ۲۵].

¹Deoxyribonucleic Acid ²simulated body fluid

جدول ۱: ترکیب آمیزان Mg-۳۰/Y

| عنصر | Y | Fe | Ni | Cu | Si | Al | Zn | Mn |
|-----------|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| درصد وزنی | ۲۹/۸۴ | ۰/۱۹ | ۰/۰۰۲۳ | ۰/۰۰۲۶ | ۰/۰۰۶۳ | ۰/۰۰۵۱ | ۰/۰۰۳۹ | ۰/۰۰۶۲ |

از فرمول (۱)، نرخ‌های سایش آلیاژها تعیین شدند:

$$W_r = \frac{m}{\rho L} \quad (1)$$

در این فرمول، W_r نرخ سایش، m میزان کاهش جرم ماده، ρ چگالی آلیاژ و L مسافت پیموده شده است.

۳.۲ مشخصات ریزساختار

پراش پرتوی ایکس^۲ (XRD)، برای تعیین فازهای موجود در آلیاژ مورد مطالعه با استفاده از دستگاه پراش سنج یونیسانتیس (مدل XMD-300)، بر روی نمونه بالک و پولیش شده در محدوده زاویه پراش ۱۰ تا ۹۰ درجه انجام گرفت. لامپ پرتوی X با ولتاژ ۴۵ kV و آند مسی، تابش $CuK\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۱۸۷۴ آنگستروم را تولید می‌نمود و فیلتر مورد استفاده از جنس نیکل بود. سپس برای تحلیل و تفسیر نتایج حاصله، از نرم‌افزار X'pert HighScore plus نسخه b2.2 کمک گرفته شد. مشاهده ریزساختار آلیاژها و تحلیل ساختار سطح ساییده شده بین‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEI ESEM QUANTA 200) مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDAX EDS SILICON DRIFT 2017) انجام شد.

۳ نتایج

۱.۳ شناسایی ترکیب شیمیایی

ترکیب شیمیایی آلیاژها، پس از انجام آزمایش ICP^۲، در جدول ۳ گزارش شده است که نشان می‌دهد آلیاژها در محدوده ترکیب شیمیایی آلیاژ Mg-۵Zn-۱Y با درصدهای مختلف کلسیم (۰/۰، ۰/۳، ۰/۵ و ۱/۰) قرار می‌گیرند.

۲.۳ تحلیل ریزساختاری

شکل ۱ ریزساختار آلیاژهای $Mg-۵/۰Zn-۱/۰Y-xCa$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ریزساختار این آلیاژها شامل زمینه $\alpha-Mg$ و ترکیبات رسوبی، به دو رنگ خاکستری و روشن، می‌باشد. نتایج EDS^۵ نشان می‌دهد که فاز روشن‌تر، غنی از ایتیم و فاز خاکستری، غنی از کلسیم می‌باشد. به عنوان نمونه، آنالیز EDS فاز زمینه آلیاژ فاقد کلسیم و نقاط A و B نمایش داده شده در شکل ۱، در جدول ۴ آمده است. نتایج XRD (شکل ۲) و بررسی‌های میکروسکوپی نشان داد که ریزساختار آلیاژ $Mg-۵/۰Zn-۱/۰Y-xCa$ علاوه بر دانه‌های $\alpha-Mg$ از رسوبات Mg_2Y و Mg_2Zn تشکیل شده است که غالباً در مرزهای دانه‌ها جای گرفته‌اند.

پس از آماده شدن مذاب، هر سری آلیاژ، درون قالب فولادی با ابعاد $10 \times 50 \times 70 \text{ mm}^3$ ریخته شد و با سرعت ۱۱/۵ متر بر ثانیه سرد گردید. در تمامی مراحل ریخته‌گری، به دلیل واکنش‌پذیری شدید منیزیم با اکسیژن هوا، دمش گاز محافظ آرگون (۹۹/۹۹ درصد) بر سطح مذاب صورت گرفت و در هر مرحله، مذاب ۳۰ تا ۴۰ ثانیه توسط میله‌ای از جنس کوارتز هم زده شده، مدت ۱۵ دقیقه برای یکنواختی بیشتر در نظر گرفته شد. نمونه پین‌های تست سایش با قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ میلی‌متر، از شمش آلیاژهای ساخته شده، با استفاده از دستگاه وایرکات (ROBOFIL 510)، تهیه شد. پیش از انجام آزمایش، پین‌ها با کاغذهای SiC، P2500، P3000 و P5000 با آب سمباده‌زنی شده، با اتانول تمیز شد و در هوای گرم خشک گردید.

۲.۲ چگونگی تست سایش

تست‌های سایش در شرایط SBF، بر اساس استاندارد ASTM:G99، با استفاده از ماشین پین بر دیسک، در دمای اتاق انجام شد. ترکیب شیمیایی محلول SBF در جدول ۲ فهرست شده است. دیسک مقابل که از فولاد material: 100 Cr6, DIN:172300IW, equivalent to AISI (52100) انتخاب شده بود، با قطر ۴۰ میلی‌متر در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه سخت‌کاری شده و در نهایت سختی آن ۶۶ HRC اندازه‌گیری شد.

جدول ۲: ترکیب و مقدار مواد تشکیل‌دهنده محلول SBF.

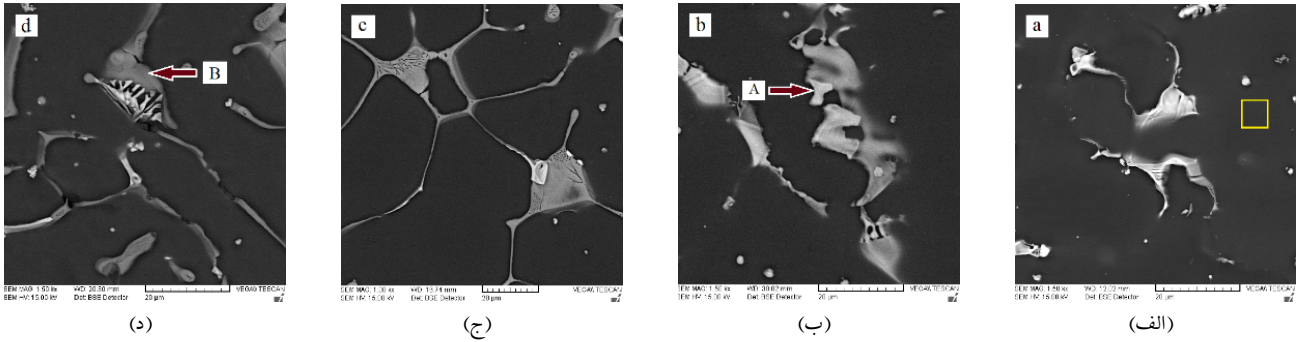
| ترکیب | مقدار (g/L) |
|--|-------------|
| NaCl | ۸/۰۳۵ |
| KCl | ۰/۴ |
| CaCl _۲ | ۰/۱۴ |
| NaHCO _۳ | ۰/۳۵ |
| C _۶ H _۶ O _۶ | ۱ |
| KH _۲ PO _۴ | ۰/۱ |
| MgCl _۲ ·۶H _۲ O | ۰/۱ |
| MgSO _۴ ·۷H _۲ O | ۰/۲ |
| Na _۲ HPO _۴ ·۱۲H _۲ O | ۰/۰۶ |

طول مسیر و سرعت دیسک به ترتیب ۱۰۰ متر و ۳۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد تا بدین ترتیب، تست‌ها در سرعت ثابت ۰/۰۳ متر بر ثانیه انجام شود. در این مطالعه بارهای ۱۰، ۲۰ و ۴۰ نیوتن برای تست‌های سایش، در نظر گرفته شد. ضرایب اصطکاک، بر اساس زمان آزمایش، به طور پیوسته توسط کامپیوتر گزارش گردید. در هر تست، وزن پین‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم در ۵ مرحله اندازه‌گیری شد. در هر مرحله، پین‌ها در اسید کرومیک (CrO_۳) (۲۰۰ گرم بر لیتر) جوشان به مدت ۵ دقیقه، به منظور حذف محصولات خوردگی، قرار داده شده و سپس وزن شدند. در نهایت ۳ نمونه از هر آلیاژ برای شرایط تست سایش در نظر گرفته شده و ضریب اصطکاک و میزان کاهش جرم، میانگین‌گیری شد. سپس با استفاده

^۳x-ray diffraction ^۴Inductivity Coupled Plasma ^۵Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

جدول ۳: ترکیب شیمیایی آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-xCa$ ($x = 0\% - 1\%$) حاصل از نتایج ICP برحسب درصد وزنی.

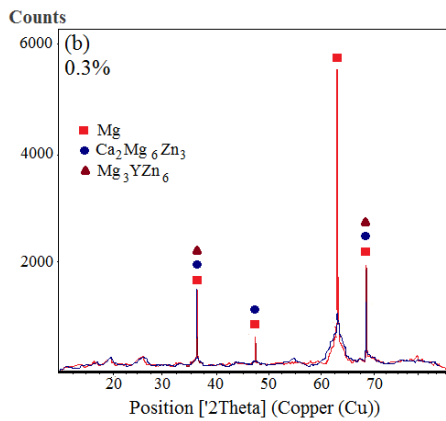
| آلیاژ | درصد وزنی عناصر | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Mg | Zn | Y | Ca | Fe | Mn | Al | Cu | Si |
| Mg-5Zn-1Y | Bal. | ۴/۹۳۱ | ۰/۹۲۳ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۵۷ | ۰/۰۰۸ | ۰/۰۱۸ |
| Mg-5Zn-1Y-۰/۳Ca | Bal. | ۴/۶۹۸ | ۰/۸۱۵ | ۰/۲۸۹ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۵۸ | ۰/۰۰۸ | ۰/۰۱۰ |
| Mg-5Zn-1Y-۰/۵Ca | Bal. | ۴/۶۳۲ | ۰/۸۹۳ | ۰/۵۳۲ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۷۳ | ۰/۰۰۸ | ۰/۰۰۲ |
| Mg-5Zn-1Y-۱Ca | Bal. | ۴/۵۴۹ | ۰/۹۰۸ | ۱/۰۳۶ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۶۶ | ۰/۰۰۸ | ۰/۰۰۶ |



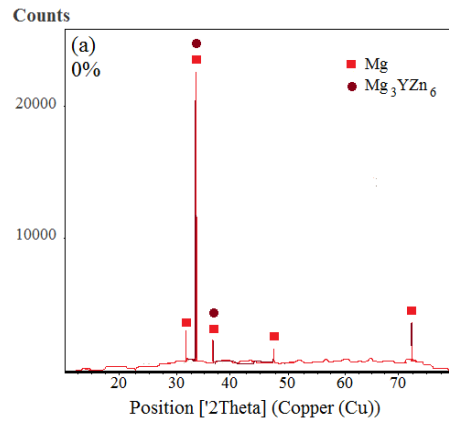
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-xCa$ با درصدهای مختلف کلسیم: (الف) صفر درصد، (ب) ۰/۳ درصد، (ج) ۰/۵ درصد و (د) ۱ درصد.

جدول ۴: تحلیل EDS فاز زمینه آلیاژ فاقد کلسیم و موقعیت‌های A و B در شکل ۱.

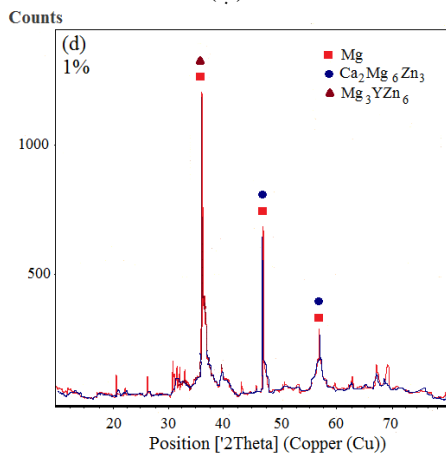
| عناصر | فاز زمینه | | نقطه A | | نقطه B | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | درصد وزنی | درصد اتمی | درصد وزنی | درصد اتمی | درصد وزنی | درصد اتمی |
| Mg | ۹۵/۱۴ | ۹۸/۱۸ | ۳۴/۵۴ | ۵۹/۸۱ | ۴۶/۲۵ | ۶۱/۹۱ |
| Zn | ۴/۳۶ | ۱/۶۷ | ۵۴/۰۹ | ۳۴/۸۱ | ۱۷/۶۳ | ۸/۷۷ |
| Y | ۰/۵۰ | ۰/۱۵ | ۱۱/۳۷ | ۵/۳۸ | — | — |
| Ca | — | — | — | — | ۳۶/۱۲ | ۲۹/۳۲ |



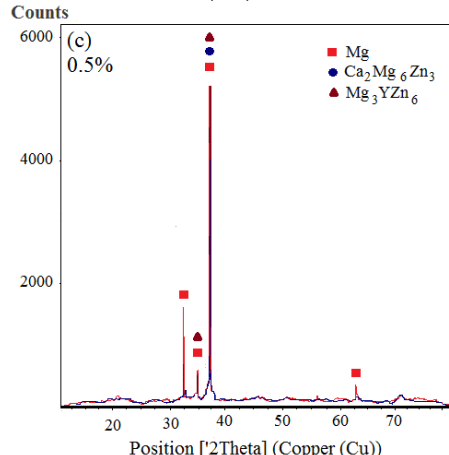
(ب)



(الف)



(د)



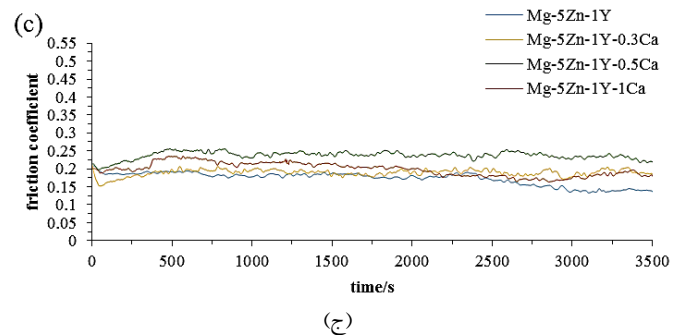
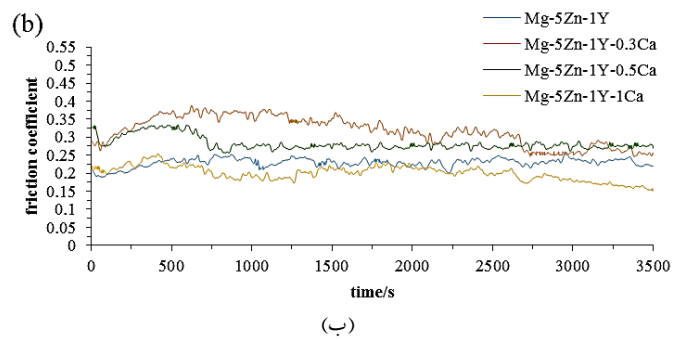
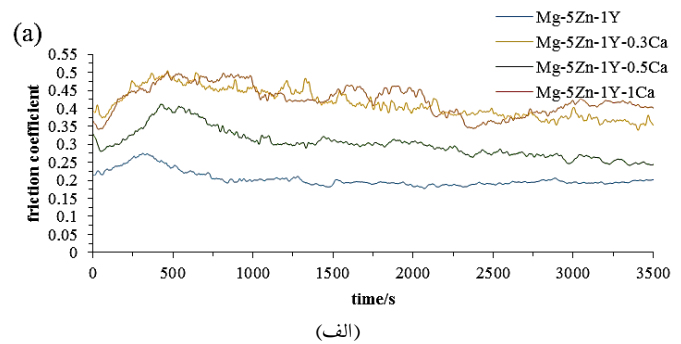
(ج)

شکل ۲: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای آلیاژهای ریختگی $Mg-5Zn-1Y-xCa$ (الف) ۰ درصد، (ب) ۰/۳ درصد، (ج) ۰/۵ درصد و (د) ۱ درصد.

۳.۳ تحلیل نتایج آزمون‌های سایش

۱.۳.۳ ضریب اصطکاک

منحنی‌های ضریب اصطکاک آلیاژهای منیزیم با درصد‌های مختلف وزنی کلسیم، به صورت تابعی از زمان سایش، برای بارگذاری‌های ۱۰، ۲۰ و ۴۰ نیوتن، در شکل ۳ با یکدیگر مقایسه شده‌اند.



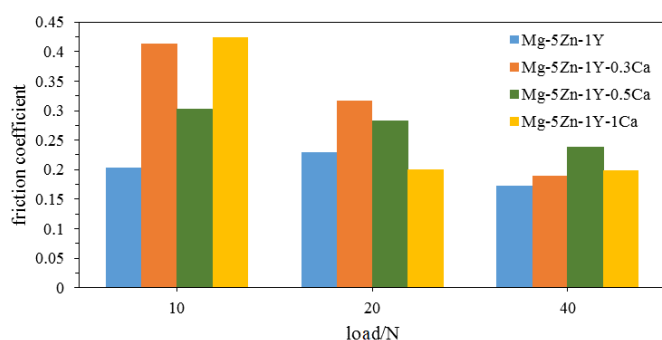
شکل ۳: ضریب اصطکاک آلیاژهای $Mg-5Zn-1Y-xCa$ بر اساس مدت زمان سایش: (الف) ۱۰ نیوتن، (ب) ۲۰ نیوتن و (ج) ۴۰ نیوتن.

مقایسه منحنی‌های ضریب اصطکاک حاصل از تست‌های سایش نمونه‌های مورد مطالعه در بارگذاری ۱۰ نیوتن (شکل ۳ الف)، نشان‌دهنده افزایش قابل توجهی در میزان ضریب اصطکاک به ازای افزایش محتوای Ca از صفر به ۱ درصد وزنی می‌باشد. در واقع، نمونه آلیاژ منیزیم فاقد کلسیم، کمترین و آلیاژ منیزیم حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم، بیشترین میزان ضریب اصطکاک را دارا می‌باشد، بدین ترتیب، یک افزایش در محتوای کلسیم به میزان ۱ درصد، سبب افزایش تقریباً ۱۰۸ درصدی در میانگین ضریب اصطکاک می‌گردد و این روند در طول زمان تقریباً ثابت است. در واقع می‌توان گفت در این بارگذاری، افزایش زمان تأثیر چندانی بر نتایج آزمایش ندارد. نتایج ضریب اصطکاک حاصل از بارگذاری ۲۰ نیوتن (شکل ۳ ب) نشان می‌دهد که با افزایش محتوای کلسیم، ابتدا ضریب اصطکاک افزایش و

سپس کاهش می‌یابد به طوری‌که نمونه آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-1Ca$ کمترین ضریب اصطکاک را در این بارگذاری دارد. با این حال مقادیر مربوط به ضریب اصطکاک برای نمونه‌های تست‌شده در بارگذاری ۲۰ نیوتن، بجز نمونه آلیاژ منیزیم حاوی ۰/۳ درصد وزنی کلسیم که دارای مقادیر تقریباً بالای ۰/۳ است، اختلاف زیادی با هم ندارند و بیشتر در بازه ۰/۱۹ تا ۰/۲۹ هستند. این می‌تواند گویای این واقعیت باشد که نمونه‌های تست‌شده برای درصدهای مختلف کلسیم در بارگذاری ۲۰ نیوتن، رفتار سایشی مشابهی دارند.

در منحنی‌های مربوط به بارگذاری ۴۰ نیوتن که در شکل ۳ ج نمایش داده شده است، یک افزایش و سپس کاهش در میزان ضریب اصطکاک به ازای افزایش محتوای Ca قابل مشاهده است. به طوری‌که نمونه آلیاژی فاقد کلسیم، دارای کمترین و نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم، دارای بیشترین ضریب اصطکاک بوده و این روند در طول زمان تقریباً ثابت است.

شکل ۴ نمودارهای مربوط به میانگین ضریب اصطکاک برای نمونه آلیاژهای مورد مطالعه را به صورت تابعی از میزان بارگذاری، نمایش می‌دهد. با توجه به نمودارها درمی‌یابیم که افزایش بارگذاری باعث کاهش ضریب اصطکاک در تمام نمونه‌های آزمایش شده که این کاهش در مورد نمونه‌های محتوی ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی کلسیم، تقریباً یکنواخت بوده و در مورد آلیاژ فاقد کلسیم، یک افزایش جزئی در ۲۰ نیوتن، قابل مشاهده است. این در حالی است که برای نمونه آلیاژ منیزیم حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم، یک کاهش ۵۲/۸ درصدی در ضریب اصطکاک از بارگذاری ۱۰ به ۲۰ نیوتن حاصل شده، اما پس از آن، افزایش بارگذاری تأثیر زیادی بر ضریب اصطکاک نداشته است. همچنین کمترین میزان ضریب اصطکاک برای نمونه آلیاژ فاقد کلسیم در بیشترین بارگذاری و بیشترین ضریب اصطکاک برای نمونه آلیاژ حاوی بیشترین مقدار کلسیم در کمترین میزان بارگذاری به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های ضریب اصطکاک و نرخ سایش، در جدول ۵ گزارش شده است.



شکل ۴: نمودار میانگین ضریب اصطکاک آلیاژهای مورد مطالعه در بارگذاری‌های مختلف

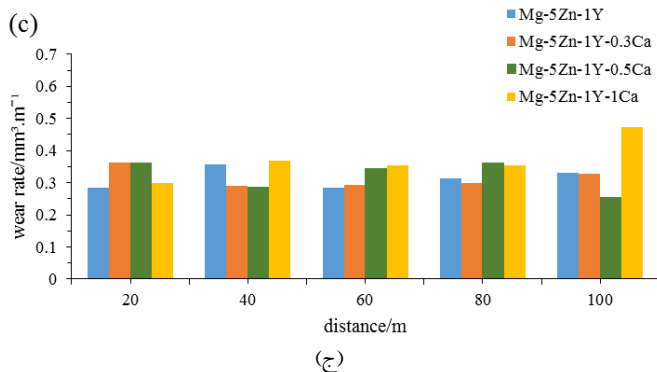
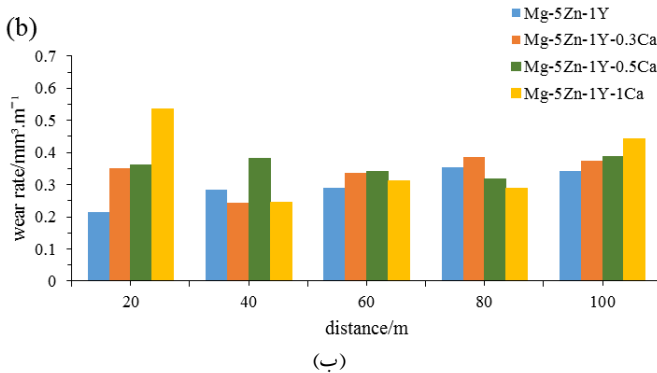
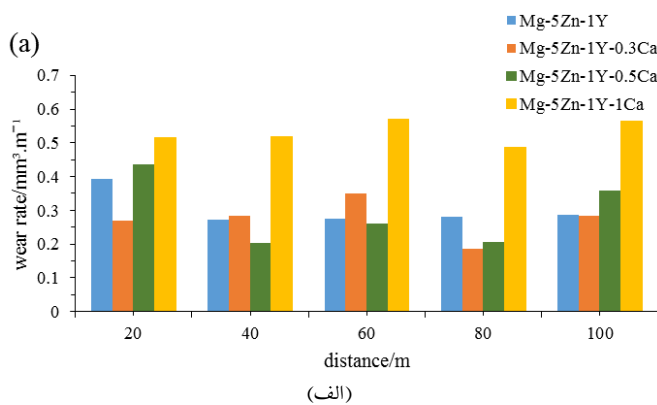
۲.۳.۳ نرخ سایش

در شکل ۵ نتایج نرخ‌های سایش آلیاژهای منیزیم مربوط به درصدهای مختلف وزنی کلسیم به صورت تابعی از مسافت پیموده‌شده با هم مقایسه شده‌اند. بررسی نمودارهای مربوط به شکل ۵ الف نشان می‌دهد که بالاترین نرخ‌های سایش برای بارگذاری ۱۰ نیوتن، متعلق به نمونه آلیاژ منیزیم حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم است.

جدول ۵: نرخ سایش در ۱۰۰ متر و میانگین ضریب اصطکاک آلیاژهای منیزیم در بارگذاری‌های مختلف

| آلیاژ | ρ (g/cm ^۳) | نرخ سایش در ۱۰۰ متر | | | میانگین ضریب اصطکاک | | |
|-----------------|-----------------------------|---------------------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
| | | W_r | | | μ | | |
| | | ۱۰ N | ۲۰ N | ۴۰ N | ۱۰ N | ۲۰ N | ۴۰ N |
| Mg-۵Zn-۱Y | ۱/۸۲۱ | ۰/۱۵۰۶۵ | ۰/۱۴۸۶۴ | ۰/۱۵۲۴۸ | ۰/۲۰۳۹۵ | ۰/۲۲۹۴۲ | ۰/۱۷۲۷۹ |
| Mg-۵Zn-۱Y-۰/۳Ca | ۱/۸۱۶ | ۰/۱۳۷۱۴ | ۰/۱۶۹۲۷ | ۰/۱۵۲۳۸ | ۰/۴۱۴۲۳ | ۰/۳۱۷۲۴ | ۰/۱۸۹۲ |
| Mg-۵Zn-۱Y-۰/۵Ca | ۱/۸۱۱ | ۰/۱۴۵۹۴ | ۰/۱۷۹۰۶ | ۰/۱۶۲۵ | ۰/۳۰۲۴۹ | ۰/۲۸۲۵۳ | ۰/۲۳۷۵۸ |
| Mg-۵Zn-۱Y-۱Ca | ۱/۸۰۱ | ۰/۲۶۵۳۸ | ۰/۱۸۲۷ | ۰/۱۷۹۷۴ | ۰/۴۲۴۷۶ | ۰/۲۰۰۲۹ | ۰/۱۹۸۵۲ |

سایش در بارگذاری ۱۰ نیوتن از دو بارگذاری دیگر بیشتر است.



شکل ۵: نتایج نرخ‌های سایش آلیاژهای منیزیم بر اساس مسافت پیموده شده در بارگذاری‌های (a) ۱۰ نیوتن، (b) ۲۰ نیوتن و (c) ۴۰ نیوتن

مقایسه نمودارهای شکل ۶ که برای بارگذاری‌های ۱۰ تا ۴۰ نیوتن به صورت تابعی از نرخ سایش و میزان بارگذاری ترسیم شده است، نشان می‌دهد که مقادیر نرخ سایش پس از طی ۱۰۰ متر برای نمونه آلیاژ منیزیم فاقد کلسیم برای هر سه بارگذاری تقریباً بر هم منطبق بوده و این آلیاژ، رفتار تقریباً

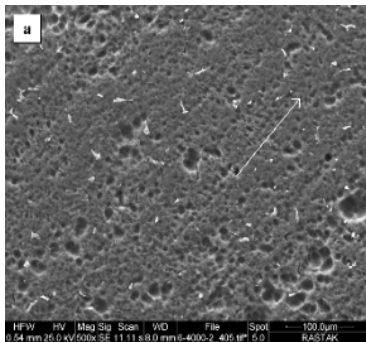
اگرچه میزان تغییرات مقادیر نرخ سایش برای آلیاژهای منیزیم صفر و ۱ درصد وزنی کلسیم، طی مسافت‌های پیموده‌شده، خیلی زیاد نیست، اما این تغییرات برای آلیاژهای ۳/ و ۵/ درصد وزنی دارای نوسان بیشتری است. همچنین با در نظر گرفتن دو فاکتور مسافت و درصد وزنی کلسیم درمی‌یابیم که افزایش در هر دو فاکتور نهایتاً منجر به افزایش در نرخ سایش در ۱۰۰ متر شده است. از طرفی، می‌توان گفت که، به طور میانگین، یک افزایش در محتوای کلسیم از ۰ تا ۱ درصد وزنی سبب یک افزایش حدوداً ۷۶ درصدی در میانگین مقادیر نرخ سایش در بارگذاری ۱۰ نیوتن، شده است.

با توجه به شکل ۵ ب درمی‌یابیم که، اگرچه میزان تغییرات در مقادیر نرخ سایش تا ۴۰ متر، نوسانات زیادی دارد، اما پس از آن، نتایج به هم نزدیک‌تر بوده و تقریباً در بازه ۲۹/ تا ۴۴/ قرار می‌گیرد. در این بارگذاری نیز میزان نوسانات در نمونه‌های آلیاژ محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم، بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. همچنین بیشترین نرخ سایش برای آلیاژ ۱ درصد وزنی کلسیم در مسافت ۲۰ متر و کمترین آن برای آلیاژ فاقد کلسیم در همان مسافت حاصل شده است.

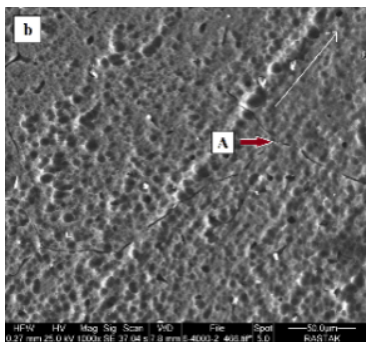
نرخ‌های سایش نمونه‌های آلیاژ منیزیم مورد مطالعه در بارگذاری ۴۰ نیوتن به ازای افزایش مسافت تا ۱۰۰ متر (شکل ۵ ج)، نشان‌دهنده تغییرات بیشتر در نمونه آلیاژ منیزیم Mg-۵Zn-۱Y-۱Ca نسبت به سایر نمونه‌ها است. در نمونه‌های صفر تا ۵/ درصد وزنی کلسیم، مقادیر نرخ سایش بین ۲۷/ و ۳۵/ متغیر است؛ در حالیکه این میزان برای آلیاژ منیزیم دارای ۱ درصد وزنی کلسیم بین مقادیر ۲۹/ تا ۴۶/ قرار گرفته است. همچنین با افزایش مسافت، یک افزایش جزئی در نرخ سایش در مسافت‌های بالای ۶۰ متر را برای آلیاژهای منیزیم صفر و ۳/ درصد وزنی کلسیم شاهد هستیم. این مطلب در خصوص آلیاژ ۵/ درصد وزنی کلسیم با یک کاهش جزئی همراه است.

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که در نمونه آلیاژ منیزیم Mg-۵Zn-۱Y-۱Ca، بر خلاف سه آلیاژ دیگر، با افزایش مسافت به ازای افزایش میزان بارگذاری از ۱۰ به ۲۰ نیوتن، متوسط نرخ سایش و ضریب اصطکاک به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین کلیه مقادیر بدست آمده برای نرخ‌های سایش به ازای بارگذاری‌های مختلف در همه درصد‌های وزنی کلسیم، در محدوده مقادیر ۱۹/ تا ۵۷/ می‌باشد که در این میان، کمترین نرخ سایش مربوط به آلیاژ Mg-۵Zn-۱Y-۰/۳Ca و بیشترین آن مربوط به آلیاژ Mg-۵Zn-۱Y-۱Ca است که هر دو در بارگذاری ۱۰ نیوتن رخ داده است. این طور به نظر می‌رسد که میزان نوسانات مقادیر نرخ

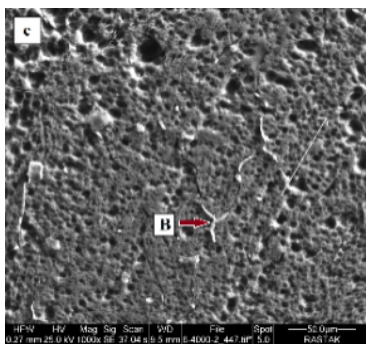
می‌شوند، این امر ممکن است سبب بالا بردن ضریب اصطکاک در مکانیزم سایش خراشان شود [۳۸]، که این مطلب با توجه به شکل ۳ الف مورد تایید واقع می‌شود. از این رو، احتمالاً، برای نمونه آلیاژ منیزیم ۰/۳ درصد وزنی کلسیم در بارگذاری ۱۰ نیوتن، مکانیزم سایشی غالب، خراشان است.



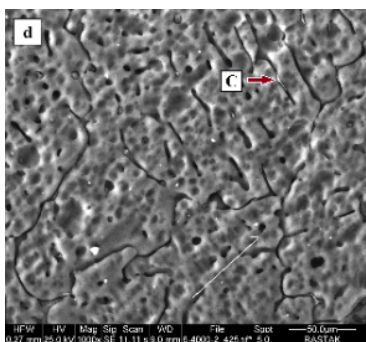
(الف)



(ب)



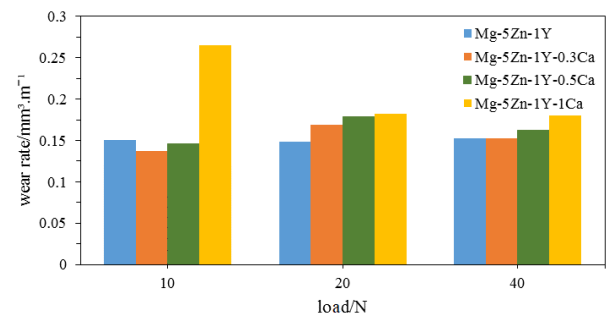
(ج)



(د)

شکل ۷: تصاویر SEM سطوح ساییده شده پین‌های آلیاژ منیزیم در بارگذاری ۱۰ نیوتن: (الف) صفر درصد، (ب) ۰/۳ درصد، (ج) ۰/۵ درصد و (د) ۱ درصد.

یکنواختی را به ازای افزایش بار اعمالی نشان می‌دهد. همچنین نرخ‌های سایش آلیاژهای منیزیم $Mg-5Zn-1Y-0.3Ca$ و $Mg-5Zn-1Y-0.5Ca$ در مورد آلیاژ دارای ۱ درصد وزنی کلسیم، وضعیت متفاوت بوده و با اینکه در بارگذاری‌های ۲۰ و ۴۰ نیوتن مقادیر نرخ سایش این آلیاژ تقریباً بر هم منطبق است، اما در ۱۰ نیوتن، فاصله زیادی با دیگر مقادیر دارد. به عبارت دیگر در این آلیاژ با افزایش بار از ۱۰ نیوتن پس از یک کاهش قابل توجه در ۲۰ نیوتن، به ازای افزایش بار بیشتر، نرخ سایش تقریباً ثابت می‌ماند. این طور به نظر می‌رسد که افزایش محتوای کلسیم برای بارگذاری‌های متوسط و بالا (۲۰ و ۴۰ نیوتن) تغییرات چندانی در نرخ سایش ایجاد نمی‌کند، در حالیکه با افزایش در میزان کلسیم برای کمترین بارگذاری (۱۰ نیوتن)، تا ۰/۵ درصد وزنی کلسیم، این مقادیر خیلی به هم نزدیک بوده و بیشتر از آن، باعث افزایش قابل توجه در نرخ سایش می‌شود.



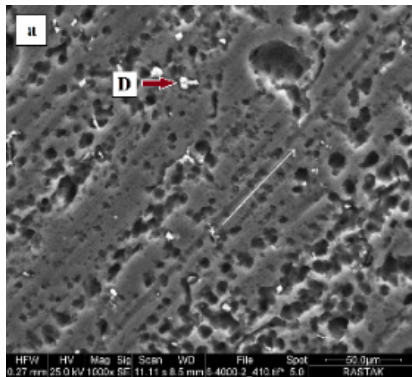
شکل ۶: مقایسه نرخ سایش آلیاژها پس از طی ۱۰ متر در بارگذاری ۱۰ تا ۴۰ نیوتن.

۴.۳ مکانیزم‌های سایش

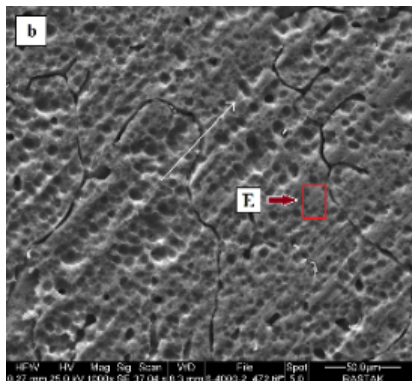
سطوح ساییده شده نمونه پین‌های مورد آزمایش برای درصد‌های مختلف وزنی کلسیم (صفر تا ۱ درصد وزنی) و بارگذاری‌های مختلف (۱۰ تا ۴۰ نیوتن) به منظور تعیین هویت مکانیزم‌های اصلی سایش، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (SEM) و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه تست‌های سایش انجام شده در شرایط SBF بوده و به دلیل اینکه آلیاژهای منیزیم در محیط SBF دچار خوردگی می‌شوند، حفره‌های خوردگی زیادی بر سطح پین‌ها، پس از تمیز شدن توسط محلول CrO_3 ، با توجه به تصاویر SEM، قابل مشاهده است. از طرفی، در شرایط مختلف برای نمونه‌های مختلف، مکانیزم‌های سایشی متفاوتی رخ داد که برای هر یک از شرایط، وجود مکانیزم سایشی غالب محتمل است. شکل ۷ سطوح ساییده شده پین‌های آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-xCa$ ($x = 0.3 - 1.0$) را در بارگذاری ۱۰ نیوتن نمایش می‌دهد. همانطور که در شکل، نشان‌گذاری شده است، در جهت مسیر سایش شیارهای نرمی تشکیل شده‌اند که به صورت مجموعه‌ای از حفرات در شکل قابل مشاهده است. به نظر می‌رسد در نمونه آلیاژ منیزیم حاوی ۰/۳ درصد وزنی کلسیم (شکل ۷ ب) نسبت به سایر نمونه‌ها، شیارهای تشکیل شده دارای عمق بیشتری است؛ که این می‌تواند به دلیل اثر حضور ذرات سخت بین جفت سطوح تماسی باشد. خراش‌های ریز سطح نمونه‌ها نیز ممکن است به سبب کشیده شدن ذرات جدا شده از سطوح تماس ایجاد شده باشد. از آنجا که شیارها باعث زبری سطح

^۶Scanning Electron Microscopy

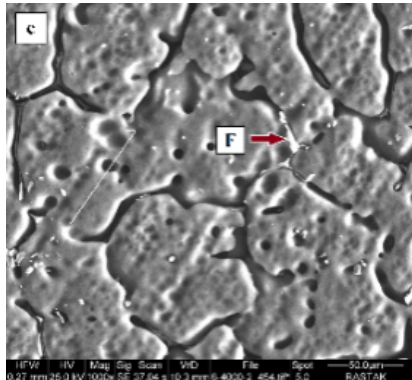
احتمال دارد که این مکانیزم در سطحی محدود اتفاق افتاده باشد.



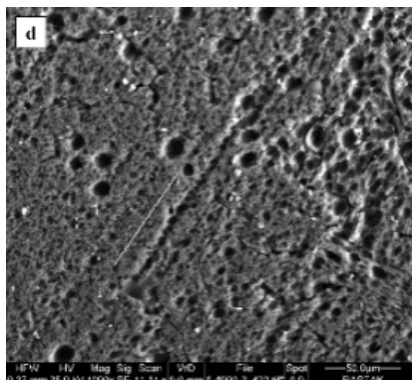
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

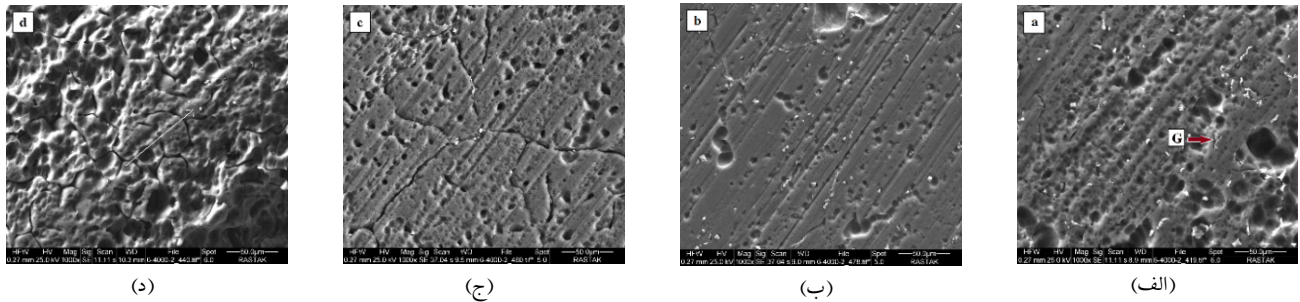
شکل ۸: تصاویر SEM سطوح ساییده شده پین‌های آلیاژ منیزیم در بارگذاری ۲۰ نیوتن: (الف) صفر درصد، (ب) ۳/۰ درصد، (ج) ۵/۰ درصد و (د) ۱ درصد.

سطوح ساییده شده نمونه‌های مورد آزمایش برای بار اعمالی ۲۰ نیوتن (شکل ۸) نشان‌دهنده شکل‌گیری شیارهایی موازی با جهت سایش هستند که به نظر می‌رسد توسط فرورفتن برجستگی‌های سخت سطح مقابل در سطح نرم پین منیزیم و یا به دلیل حضور رسوبات و یا ذرات باقیمانده که از سطوح جدا شده و در فضای بین دو سطح به دام افتاده‌اند [۳۹، ۴۰]، به وجود آمده باشد. این شیارها نشان‌دهنده مکانیزم سایش خراشان هستند که سبب حذف ماده از سطح شده و باعث به وجود آمدن خراش‌هایی روی سطح می‌شوند. برای نمونه پین فاقد کلسیم (شکل ۸ الف)، شیارها به صورت ممتد بوده و همانگونه که مشاهده می‌شود، دارای عمق بیشتری نسبت به سایر سطوح نمایش داده شده در شکل ۸ می‌باشند. در نمونه‌های دارای ۳/۰ و ۵/۰ درصد وزنی کلسیم، شیارها نرم و کم عمق بوده و برای آلیاژ منیزیم ۱ درصد وزنی کلسیم بجز یک شیار عمیق که از اجتماع حفره‌ها تشکیل شده است، سایر شیارها ریز و کم عمق می‌باشند. با توجه به این تصاویر، این‌گونه دریافت می‌شود که برای نمونه آلیاژ منیزیم فاقد کلسیم، مکانیزم غالب سایش، خراشان است. در حقیقت با افزایش درصد وزنی کلسیم در آلیاژهای مورد مطالعه، برای بارگذاری ۲۰ نیوتن، تعداد و عمق شیارها کاهش یافته و تأثیر مکانیزم خراشان، کاهش می‌یابد.

سطوح ساییده شده نمونه‌های آلیاژ منیزیم برای درصدهای مختلف وزنی کلسیم در بارگذاری ۴۰ نیوتن (شکل ۹) ویژگی‌های توپوگرافی مختلفی را نشان می‌دهد. سطوح از دست رفته به صورت خراش‌های ممتدی بر روی سطح پین‌ها و موازی با جهت سایش به ویژه در نمونه‌های صفر تا ۵/۰ درصد وزنی کلسیم به خوبی مشهود است که به نظر می‌رسد خراشان، مکانیزم غالب در این سه نمونه باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده از شکل‌های ۷ تا ۹، در بار پایین، خراشان مکانیزم سایشی غالب برای نمونه آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-0.3Ca$ ، در بار متوسط برای نمونه آلیاژ فاقد کلسیم و در بیشترین بار اعمالی برای نمونه‌های محتوی صفر تا ۵/۰ درصد وزنی کلسیم می‌باشد. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که این مکانیزم در آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-0.3Ca$ با بارگذاری ۴۰ نیوتن، نسبت به سایر نمونه‌های مورد آزمایش، شدیدتر باشد.

از طرف دیگر، لغزیدن سطوح بر روی هم، سبب ایجاد میکرواتصالاتی بین سطوح شده، ماده نرم‌تر می‌شکند، حفره‌هایی در سطح آلیاژ تشکیل شده و برخی مواد به سطح مقابل انتقال می‌یابد. بنابراین با افزایش میزان بارگذاری، چسبندگی بین پین و دیسک افزایش می‌یابد [۴۱]. همانطور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود، علاوه بر وجود حفره‌ها بر سطح که ممکن است حاکی از چسبیدن مواد پین به دیسک باشد، با توجه به نتایج EDS (نقاط جدول ۶ بجز E که فاز زمینه است) مبنی بر حضور Cr بر روی سطح پین در مناطق مرزی روشن‌تر، انتقال مواد از دیسک به پین نیز مورد تأیید واقع می‌شود. فازهای سخت بین‌فلزی به‌جامانده از فرآیند سایش و خوردگی در محیط SBF می‌تواند دلیلی برای کنده شدن Cr از سطح دیسک و در نتیجه تشکیل پیک‌های Cr باشد. این نشانه‌ها به نظر می‌رسد که حاکی از رخ دادن مکانیزم چسبان باشد. بدین ترتیب، با توجه به این‌که بر روی سطوح ساییده شده، به جز فازهای به رنگ روشن، نشانه‌ای از کروم یافت نمی‌شود،



شکل ۹: تصاویر SEM سطوح ساییده شده پین های آلیاژ منیزیم در بارگذاری ۴۰ نیوتن: (الف) صفر درصد، (ب) ۳/۰ درصد، (ج) ۵/۰ درصد و (د) ۱ درصد.

جدول ۶: نتایج تحلیل EDS موقعیت های نشان گذاری شده در شکل های ۷ تا ۹

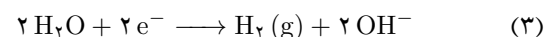
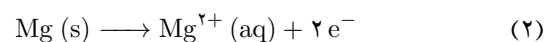
| نقاط | | | | | | | درصد وزنی عناصر |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| G | F | E | D | C | B | A | |
| ۷۴/۳۹ | ۵۴/۸۱ | ۹۲/۹۳ | ۵۸/۷۱ | ۷۷/۹۷ | ۷۰/۴۶ | ۶۰/۵۸ | Mg |
| ۴/۷۹ | ۱۶/۹۳ | ۰/۱۴ | ۳/۴۸ | ۵/۹۶ | ۷/۴۹ | ۱۱/۴۸ | Y |
| — | ۰/۱۳ | ۰/۶۳ | — | ۰/۹۴ | ۰/۴۱ | — | Ca |
| ۶/۳۴ | ۴/۳۵ | — | ۲۹/۷۶ | ۰/۶۳ | ۱۲/۲۸ | ۱/۴۵ | Cr |
| ۱۴/۴۸ | ۲۳/۷۸ | ۶/۳ | ۸/۰۵ | ۱۴/۵ | ۹/۳۶ | ۲۶/۴۹ | Zn |

۵.۳ تجزیه و تحلیل نتایج

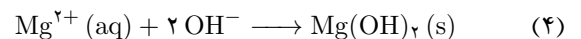
سطح نمونه آزاد از سایش، دستخوش خوردگی گالوانیک بین باقیمانده سایش و زیرلایه می شود. ریزساختار آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-xCa$ از دانه های $\alpha-Mg$ (محلول جامد) که رسوبات $Ca_7Mg_6Zn_3$ و Mg_3YZn_6 غالباً در مرزهای آن قرار گرفته اند، تشکیل شده است [۴۸، ۳۰]. در این ساختار، آلیاژ فاقد کلسیم شامل فازهای زمینه و Mg_3YZn_6 بوده که با افزودن کلسیم به ترکیب، علاوه بر فازهای مذکور، فاز بین فلزی $Ca_7Mg_6Zn_3$ نیز تشکیل می شود [۳۰]. با افزایش بیشتر مقدار کلسیم تا ۱ درصد وزنی، میزان فاز بین فلزی $Ca_7Mg_6Zn_3$ در مرز دانه افزایش یافته، به دلیل افزایش کسر فاز مذکور در ساختار و تشکیل ساختار شبکه ای در امتداد مرز دانه، اختلاف پتانسیل شدید ایجاد شده بین زمینه و رسوبات حاوی کلسیم، باعث ایجاد زوج های گالوانیک در ساختار شده و این امر سبب تشدید سرعت خوردگی آلیاژ می شود. به عبارت دیگر، حضور این فاز در ساختار، نه تنها مناطق کاتدی بیشتری را شامل می شود، بلکه واکنش پذیری ساختار را نیز تشدید می کند. بنابراین با قرار گرفتن آلیاژ در محلول SBF، و افزایش فاز $Ca_7Mg_6Zn_3$ ، مقاومت خوردگی کاهش یافته، زمینه اطراف خورده شده و تقریباً ناپدید می شود [۳۰]. با توجه به آنچه که در بالا گفته شد، از آنجا که طی فرآیند سایش تحت شرایط SBF، علاوه بر حذف مواد از سطح نمونه به دلیل مکانیزم های مختلف سایش، خوردگی آلیاژ نیز باعث کاهش جرم بیشتر می شود، با افزایش میزان کلسیم و تشدید سرعت خوردگی، کاهش جرم نمونه ها، افزایش می یابد. البته کاهش جرم نهایی به سبب سایش و خوردگی، با حذف محصولات خوردگی از سطح نمونه ها توسط محلول جوشان CrO_3 ، تعیین می گردد.

همانگونه که پیش از این گفته شد، واکنش آلیاژهای منیزیم در SBF، سبب ایجاد لایه $Mg(OH)_2$ می شود که یک اثر محافظتی برای لایه زیرین دارد. بر اثر اصطکاک به وجود آمده بین جفت سطوح تماس، طی فرآیند سایش، این لایه متخلخل، شکسته شده و به طرف لبه های مسیر سایش

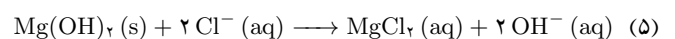
فرآیند خوردگی شامل واکنش های الکتروشیمیایی محصولات اکسیدی، هیدروکسیدی و گاز H_2 است. واکنش های خوردگی فلزات زیست سازگار مانند منیزیم و آلیاژهای آن، شامل واکنش های آندی و کاتدی است [۳]. با قرار گرفتن آلیاژهای پایه منیزیم در محلول SBF و حل عنصر منیزیم، لایه خوردگی رسوب می کند. از نتایج انحلال منیزیم، تبدیل آن به یون پایدار Mg^{2+} طی واکنش آندی (۲) است، در همین زمان با انجام واکنش کاتدی (۳)، به دلیل ایجاد خوردگی گالوانیک، گاز H_2 آزاد می گردد [۴۵-۴۲، ۲۵]:



قرار گرفتن نمونه در محلول SBF، سبب واکنش منیزیم با OH^- و تشکیل فیلم $Mg(OH)_2$ روی سطح نمونه می شود (واکنش ۴) [۴۴، ۲۵-۴۶]:



به دلیل تشکیل لایه متخلخل ناهمگون $Mg(OH)_2$ ، سرعت خوردگی نمونه کاهش می یابد [۴۶]. علاوه بر این، واکنش آندی باعث حل شدن بیشتر Mg^{2+} در SBF شده و بدین ترتیب میزان کلر افزایش می یابد [۴۷]. حضور یون های کلر در محلول، سبب واکنش $Mg(OH)_2$ و Cl^- و تشکیل $MgCl_2$ (واکنش ۵)) و تشکیل حفره های خوردگی می شود [۴۴، ۱۱].



به سبب این واکنش که در نواحی آزاد از سایش رخ می دهد، محصولات خوردگی روی سطح نمونه رسوب می کند. بدین ترتیب به نظر می رسد که

درصد وزنی بالای کلسیم نشان می‌دهد. این ممکن است به دلیل کارایی بهتر لایه محافظ $Mg(OH)_2$ تشکیل شده بین جفت سطوح تماس در فرآیند سایش در SBF باشد، که سبب کاهش زبری سطوح شده است. افزون بر این، با توجه به یکنواختی سطح در تصاویر SEM (شکل ۷ الف و ب) و پایین بودن نرخ‌های سایش (شکل ۶) می‌توان نتیجه گرفت که در بارگذاری ۱۰ نیوتن مقاومت سایشی آلیاژهای منیزیم با درصد وزنی پایین کلسیم (صفر و ۳/۰ درصد وزنی) نسبت به مقادیر بالای کلسیم (۵/۰ و ۱ درصد وزنی)، بهتر است. به عبارت دیگر در بار اعمالی ۱۰ نیوتن با افزایش محتوای کلسیم از صفر به ۱ درصد وزنی، مقاومت سایشی کاهش می‌یابد.

در بارگذاری ۲۰ نیوتن، با توجه به میکروگراف‌های SEM (شکل ۸)، به نظر می‌رسد، خراشان بیشتر در آلیاژ فاقد کلسیم رخ داده باشد. برخی از خراش‌ها از نوع مکانیکی بوده و برخی دیگر از به هم پیوستن حفره‌های حاصل از فرآیند سایش و خوردگی ایجاد شده‌اند. به علاوه نتایج EDS (نقطه D از جدول ۶) نشان از حضور Cr بر سطح فاز سخت و وقوع مکانیزم چسبان دارد. در نمونه‌های آلیاژ منیزیم ۳/۰ و ۵/۰ درصد وزنی کلسیم (شکل ۸ ب و ج)، فازهای موجود در مرز دانه‌ها، نسبت به زمینه منیزیمی مقاومت کمتری داشته و مرزهای دانه‌ای از حضور این فازها، خالی شده است. به عبارت دیگر امکان وجود مکانیزم خوردگی مرز دانه‌ای، علاوه بر مکانیزم‌های سایش، در این نمونه‌ها تقویت می‌شود.

با این حال، در نمونه حاوی ۵/۰ درصد وزنی کلسیم (شکل ۸ ج)، برخی از فازهای سخت که با توجه به آنالیز EDS (نقطه F) حاوی مقادیر زیاد ایتیریم است، در ساختار باقی مانده‌اند. آنالیز این فاز و وجود مقدار بالای کروم می‌تواند نشان‌دهنده رخ دادن مکانیزم چسبان باشد. با افزایش درصد وزنی کلسیم تا ۱ درصد وزنی (شکل ۸ د)، تأثیر مکانیزم خراشان کاهش یافته و با توجه به افزایش کسر $Ca_2Mg_6Zn_3$ ، خوردگی افزایش می‌یابد. همچنین افزایش اتلاف جرم با افزایش درصد وزنی کلسیم (شکل ۶)، نشان‌دهنده کاهش مقاومت سایشی است. بدین ترتیب در بارگذاری ۲۰ نیوتن نیز همانند ۱۰ نیوتن، بیشترین مقاومت سایشی مربوط به نمونه آلیاژ دارای کمترین محتوای کلسیم است.

شکل ۹ الف، وجود خراش‌هایی که از تجمع حفره‌ها به وجود آمده‌اند، حضور فازهای سخت که به صورت نقاط روشن مشخص شده‌اند و همچنین حفره‌های بزرگ را نشان می‌دهد. این موارد می‌تواند نشان‌دهنده مکانیزم‌های مختلف سایش باشد که شاید بتوان تأثیر خراشان را در مقایسه با دیگر مکانیزم‌ها، در این نمونه بیشتر دانست. همچنین برای آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-0.3Ca$ (شکل ۹ ب)، مکانیزم غالب سایش، خراشان بوده که با توجه به شیارهای ممتد و عمیق بر سطح، که به نظر می‌رسد از کشیده شدن ذرات باقیمانده سایش بر سطح پین، در فرآیند سایش، و یا فرورفتن زبری‌های سطح مقابل در سطح پین، به وجود آمده باشند، به خوبی قابل مشاهده است. علاوه بر این، در نمونه آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-0.5Ca$ نیز، به نظر می‌رسد مکانیزم غالب، خراشان باشد (شکل ۹ ج). در مورد آلیاژ حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم نیز، با توجه به وجود حفرات زیاد، مرزهای خالی شده و سطح نرم، می‌توان گفت که علاوه بر امکان

مهاجرت می‌کند. در نتیجه لایه زیرین در معرض سایش و نیز محلول SBF قرار گرفته و دچار خوردگی می‌شود. افزون بر این، سطوح آزاد از سایش نیز به دلیل قرارگرفتن در شرایط SBF، با این محلول واکنش داده و رسوبات خوردگی را ایجاد می‌کنند که بر سطح پین یا دیسک چسبیده و یا در محلول غوطه‌ور می‌شوند. به هر حال فیلم $Mg(OH)_2$ تشکیل شده بین سطوح تماس، با کاهش میزان اصطکاک و نرخ سایش، افزایش مقاومت سایشی را به همراه دارد. تحت روان‌کار SBF، سایدگی سطوح نمونه آلیاژهای منیزیم، تسهیل می‌شود، با این وجود، به دلیل اثر خوردگی در محیط SBF، سایش آلیاژ تسریع می‌گردد. بنابراین نرخ‌های سایش آلیاژ منیزیم در محیط SBF، که توسط محصولات خوردگی تشکیل شده روی سطح، طی فرآیند سایش به وجود آمده‌اند، معمولاً بالاست؛ که این مطلب با نتایج بدست آمده در تحقیقات پیشین [۳۱، ۳۶، ۳۷] همخوانی دارد.

از یک طرف، خوردگی توسط سایش تشدید می‌شود و از طرف دیگر، خوردگی نمونه در SBF، فرآیند سایش را سرعت می‌بخشد. تأثیر همزمان این دو، سبب کاهش جرم بیشتر می‌گردد. به بیان دیگر، کاهش جرم ایجاد شده برای هر نمونه پین، از یک طرف به دلیل ساییده شدن و حذف ماده از سطح و از طرف دیگر به سبب حذف محصولات خوردگی تشکیل شده، می‌باشد. قرارگرفتن باقیمانده‌های سایش بر روی سطح ساییده‌شده و همچنین در اطراف مسیر سایش و واکنش با سطح پین و محلول SBF نیز محصولات خوردگی بیشتری را ایجاد می‌کند. حذف این محصولات، منجر به ایجاد حفره‌هایی بر سطح پین‌ها شده (شکل‌های ۷ تا ۹) و بنابراین افزایش اتلاف جرم را به همراه دارد.

با مشاهده تصاویر SEM (شکل ۷)، در بارگذاری ۱۰ نیوتن، برای آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-0.3Ca$ ، خراشان به خوبی قابل مشاهده است. درحالی‌که برای آلیاژ حاوی ۵/۰ درصد وزنی کلسیم (شکل ۷ ج)، این مکانیزم با شدت کمتری رخ داده است. آنالیز نقاط A و B (جدول ۶) نشان‌دهنده حضور مقادیری از کروم بر سطح فاز سخت I (که دارای مقادیر بالای روی و ایتیریم است) می‌باشد این می‌تواند به دلیل وقوع مکانیزم چسبان باشد. در مورد نمونه آلیاژ دارای بالاترین محتوای کلسیم (شکل ۷ د)، یک سطح دارای حفره‌های عمیق و مرزهای خالی شده را می‌توان مشاهده کرد.

به نظر می‌رسد سطح ساییده‌شده، بر اثر واکنش با SBF، طی فرآیند خوردگی، خورده شده و باقیمانده‌های سایش به صورت ذراتی از سطح جدا شده باشند. سطح متخلخل این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، به خوبی تخریب شدید این آلیاژ را در محیط SBF نشان می‌دهد که با توجه به درصد بالای فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ در این ساختار و نتایج آزمون‌های خوردگی و مقاومت خوردگی پایین‌ترین آلیاژ [۳۰]، مورد انتظار بود. همچنین به خوبی می‌توان فازهای سخت بین‌فلزی به جا مانده از فرآیند سایش و خوردگی را در تصویر دید (شکل ۷ د). به عنوان مثال آنالیز EDS (نقطه C از جدول ۶) حضور فاز سخت I را که غنی از روی و ایتیریم است، نشان می‌دهد. در مقابل، تخریب کمتر سطح در آلیاژ فاقد کلسیم (شکل ۷ الف)، پایین بودن مقادیر نرخ‌های سایش (شکل ۵ الف) و یکنواختی منحنی‌های ضریب اصطکاک (شکل ۳ الف)، مقاومت سایشی بهتر این نمونه را در مقایسه با

۱. افزایش محتوای کلسیم به میزان یک درصد، سبب کاهش در مقاومت سایشی گردید و با افزایش بارگذاری تا ۴۰ نیوتن، علاوه بر کاهش ضریب اصطکاک (حدوداً ۱۸ درصد برای آلیاژهای صفر و ۰/۵ و ۰/۳ درصد برای آلیاژهای ۱ و ۱ درصد وزنی کلسیم)، مقاومت سایشی آلیاژها بهبود یافت. در نهایت، بیشترین مقاومت سایشی در تمامی بارگذاری‌ها با توجه به هر دو فاکتور ضریب اصطکاک و نرخ سایش، مختص آلیاژ فاقد کلسیم بود.
۲. کلیه مقادیر نرخ‌های سایش بین ۰/۰۰۱۹ و ۰/۰۰۵۷ میلی‌متر مربع قرار گرفت و بیشترین ناپایداری در مقادیر، مربوط به بارگذاری ۱۰ نیوتن بود. علاوه بر این، نمونه آلیاژ دارای ۱ درصد وزنی کلسیم، نسبت به سایر نمونه‌ها، ناپایداری بیشتری را با توجه به نتایج نرخ سایش و ضریب اصطکاک، از خود نشان داد.
۳. در بارگذاری ۴۰ نیوتن برای هر دو فاکتور نرخ سایش و ضریب اصطکاک، نمودارهای یکنواخت‌تر و مقادیر نزدیک به هم بیشتری به ازای افزایش زمان (مسافت) به دست آمد.
۴. با وجود اینکه اثر روان‌کار SBF سبب کاهش ضریب اصطکاک می‌شود، خوردگی آلیاژ منیزیم در این محیط، نرخ سایش را افزایش می‌دهد. کمترین مقاومت سایشی برای آلیاژ ۱ درصد وزنی کلسیم و بیشترین آن، برای آلیاژ ۰/۳ درصد وزنی کلسیم به دست آمد که هر دو در بارگذاری ۱۰ نیوتن رخ داد.
۵. مکانیزم غالب سایشی در تست‌های انجام شده، خراشان بود که برای آلیاژ حاوی ۰/۳ درصد کلسیم در بارگذاری ۴۰ نیوتن با شدت بیشتری رخ داد.

مراجع

- [1] Koleini, Shahriar, Idris, Mohd Hasbullah, and Jafari, Hassan. Influence of hot rolling parameters on microstructure and biodegradability of Mg-1Ca alloy in simulated body fluid. *Materials & Design*, 33:20-25, 2012.
- [2] Zeng, Rongchang, Dietzel, Wolfgang, Witte, Frank, Hort, Norbert, and Blawert, Carsten. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced engineering materials*, 10(8):B3-B14, 2008.
- [3] Zheng, YF, Gu, XN, and Witte, F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77:1-34, 2014.
- [4] Staiger, Mark P, Pietak, Alexis M, Huadmai, Jerawala, and Dias, George. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27(9):1728-1734, 2006.
- [5] Chen, Yongjun, Xu, Zhigang, Smith, Christopher, and Sankar, Jag. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta biomaterialia*, 10(11):4561-4573, 2014.
- [6] Okuma, Toshitada. Magnesium and bone strength., 2001.
- [7] Mani, Gopinath, Feldman, Marc D, Patel, Devang, and Agrawal, C Mauli. Coronary stents: a materials perspective. *Biomaterials*, 28(9):1689-1710, 2007.

وجود مکانیزم خوردگی مرزخانه‌ای، مکانیزم‌های سایش از جمله خراشان رخ داده است (شکل ۵۹). بدین ترتیب می‌توان این‌گونه بیان کرد که به جز نمونه آلیاژ منیزیم محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم، در سایر نمونه‌ها، در بارگذاری ۴۰ نیوتن، مکانیزم خراشان به خوبی مشهود است. همچنین نتایج EDS (نقطه G از جدول ۶) می‌تواند نشان‌دهنده وجود مکانیزم چسبان در آلیاژ فاقد کلسیم باشد.

این طور به نظر می‌رسد که با افزایش درصد وزنی کلسیم، پس از ۰/۳ درصد، به سبب افزایش محصولات سایش و خوردگی، کاهش جرم، افزایش یافته و مقاومت سایشی کاهش می‌یابد. افزایش نرخ‌های سایش با افزایش محتوای کلسیم (شکل ۶) نیز این مطلب را تصدیق می‌کند. به عبارت دیگر، در بارگذاری ۴۰ نیوتن، آلیاژهای دارای کمترین مقدار کلسیم، بیشترین مقاومت سایشی را دارا می‌باشند. در واقع با افزایش بارگذاری و چسبندگی بیشتر دو سطح، لایه محافظ $Mg(OH)_2$ تشکیل شده بین سطوح، موثرتر عمل کرده و باعث کاهش ضریب اصطکاک در حضور روان‌کار SBF می‌شود. به بیان دیگر با افزایش بارگذاری، چسبندگی سطوح مانع از خوردگی بیشتر بین در سطح تماس شده، تأثیر مکانیزم سایش را افزایش داده و از تأثیر خوردگی می‌کاهد. در این حالت کاهش جرم نمونه بیشتر متأثر از سایش است.

روند تغییرات (کاهش مقادیر) در منحنی‌های ضریب اصطکاک با نتایج حاصل از نرخ‌های سایش در ۱۰۰ متر مطابقت دارد. در واقع همان‌گونه که مقادیر ضریب اصطکاک برای آلیاژهای ۰ تا ۰/۵ درصد وزنی کلسیم با افزایش بارگذاری کاهش می‌یابد (شکل ۴)، نرخ‌های سایش این آلیاژها نیز کاهش می‌یابد (شکل ۶) و در مورد آلیاژ $Mg-5Zn-1Y-1Ca$ تغییر ناگهانی در مقادیر ضریب اصطکاک از ۱۰ به ۲۰ نیوتن، در منحنی مربوط به نرخ سایش نیز مشهود است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان بارگذاری، تأثیر مکانیزم خراشان برای آلیاژ صفر و ۰/۳ درصد وزنی کلسیم، افزایش یافته اما در مقاومت سایشی این نمونه‌ها، تغییر چندانی ایجاد نمی‌کند. این مطلب در مورد نمونه آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-0.5Ca$ علاوه بر افزایش تأثیر مکانیزم خراشان، سبب یکنواختی بیشتر سطح، پس از ۲۰ نیوتن شده و بدین ترتیب پس از یک کاهش در مقاومت سایشی برای ۲۰ نیوتن، با افزایش بارگذاری، مقاومت سایشی بهبود می‌یابد. نمونه آلیاژ منیزیم $Mg-5Zn-1Y-1Ca$ نسبت به سایر نمونه‌ها رفتاری تقریباً متفاوت دارد. بدین معنا که، خوردگی زیاد این نمونه، سایش را به شدت تحت تأثیر قرار داده و باعث کاهش جرم بیشتر طی فرآیند سایش می‌شود. با این حال می‌توان گفت که مقاومت سایشی این نمونه نیز، با افزایش بارگذاری، بهبود می‌یابد و در نهایت، افزایش بارگذاری می‌تواند خواص سایشی را در این آلیاژ ارتقا دهد.

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ضریب اصطکاک و نرخ‌های سایش آلیاژ زیست‌تخریب‌پذیر $Mg-5Zn-1Y-xCa$ ($x = 0 - 1/5$) در محیط شبیه‌ساز بدن انسان برای بارگذاری‌های ۱۰ تا ۴۰ نیوتن مورد بررسی قرار گرفت. در زیر، نتایج نهایی این پژوهش ارائه شده است:

- [22] Sun, Yu, Zhang, Baoping, Wang, Yin, Geng, Lin, and Jiao, Xiaohui. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy. *Materials & Design*, 34:58-64, 2012.
- [23] Jang, Yongseok, Tan, Zongqing, Jurey, Chris, Xu, Zhi-gang, Dong, Zhongyun, Collins, Boyce, Yun, Yeoheung, and Sankar, Jagannathan. Understanding corrosion behavior of Mg-Zn-Ca alloys from subcutaneous mouse model: Effect of Zn element concentration and plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, 48:28-40, 2015.
- [24] Neubert, V, Stulíková, I, Smola, B, Mordike, BL, Vlach, M, Bakkar, A, and Pelcová, J. Thermal stability and corrosion behaviour of Mg-Y-Nd and Mg-Tb-Nd alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 462(1-2):329-333, 2007.
- [25] Bae, DongHyun, Kim, SH, Kim, Do Hyang, and Kim, WT. Deformation behavior of Mg-Zn-Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles. *Acta Materialia*, 50(9):2343-2356, 2002.
- [26] Zhang, Erlin, He, Weiwei, Du, Hui, and Yang, Ke. Microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg-Zn-Y alloys with low Zn content. *Materials Science and Engineering: A*, 488(1-2):102-111, 2008.
- [27] Xie, GM, Ma, ZY, Geng, Lin, and Chen, RS. Microstructural evolution and mechanical properties of friction stir welded Mg-Zn-Y-Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 471(1-2):63-68, 2007.
- [28] Wang, Jingfeng, Song, Pengfei, Gao, Shan, Wei, Yiyun, and Pan, Fusheng. Influence of Y on the phase composition and mechanical properties of as-extruded Mg-Zn-Y-Zr magnesium alloys. *Journal of Materials Science*, 47(4):2005-2010, 2012.
- [29] Tong, LB, Zheng, MY, Hu, XS, Wu, K, Xu, SW, Kamado, S, and Kojima, Y. Influence of ECAP routes on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17):4250-4256, 2010.
- [30] Naghdali, Saeedeh, Jafari, Hassan, and Malekan, Mehdi. Cooling curve thermal analysis and microstructure characterization of Mg-5Zn-1Y-x Ca (0-1wt%) alloys. *Thermochimica acta*, 667:50-58, 2018.
- [31] Liu, De-Bao, Wu, Bo, Wang, Xiao, and Chen, Min-Fang. Corrosion and wear behavior of an Mg-2Zn-0.2Mn alloy in simulated body fluid. *Rare Metals*, 34(8):553-559, 2015.
- [32] Aung, Naing Naing, Zhou, Wei, and Lim, Lennie EN. Wear behaviour of AZ91D alloy at low sliding speeds. *Wear*, 265(5-6):780-786, 2008.
- [33] Taltavull, C, Rodrigo, P, Torres, B, Lopez, AJ, and Rams, J. Dry sliding wear behavior of am50b magnesium alloy. *Materials & Design (1980-2015)*, 56:549-556, 2014.
- [34] García-Rodríguez, S, Torres, B, Maroto, A, López, AJ, Otero, E, and Rams, J. Dry sliding wear behavior of globular AZ91 magnesium alloy and AZ91/SiCp composites. *Wear*, 390:1-10, 2017.
- [35] Taltavull, C, Torres, B, Lopez, AJ, and Rams, J. Dry sliding wear behavior of AM60B magnesium alloy. *Wear*, 301(1-2):615-625, 2013.
- [8] Qin, Fengxiang, Xie, Guoqiang, Dan, Zhenhua, Zhu, Shengli, and Seki, Ichiro. Corrosion behavior and mechanical properties of Mg-Zn-Ca amorphous alloys. *Intermetallics*, 42:9-13, 2013.
- [9] Vormann, Jürgen. Magnesium: nutrition and metabolism. *Molecular aspects of medicine*, 24(1-3):27-37, 2003.
- [10] Ilich, Jasminka Z and Kerstetter, Jane E. Nutrition in bone health revisited: a story beyond calcium. *Journal of the American College of Nutrition*, 19(6):715-737, 2000.
- [11] Witte, Frank, Kaese, V, Haferkamp, H, Switzer, E, Meyer-Lindenberg, A, Wirth, CJ, and Windhagen, H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17):3557-3563, 2005.
- [12] Gu, Xuenan, Zheng, Yufeng, Cheng, Yan, Zhong, Shengping, and Xi, Tingfei. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*, 30(4):484-498, 2009.
- [13] Li, Nan and Zheng, Yufeng. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(6):489-502, 2013.
- [14] Zhang, Baoping, Hou, Yunlong, Wang, Xiaodan, Wang, Yin, and Geng, Lin. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions. *Materials Science and Engineering: C*, 31(8):1667-1673, 2011.
- [15] Erbel, Raimund, Di Mario, Carlo, Bartunek, Jozef, Bonnier, Johann, de Bruyne, Bernard, Eberli, Franz R, Erne, Paul, Haude, Michael, Heublein, Bernd, Horrigan, Mark, et al. Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial. *The Lancet*, 369(9576):1869-1875, 2007.
- [16] Smola, Bohumil, Joska, Luděk, Březina, Vítězslav, Stulíková, Ivana, and Hnilica, František. Microstructure, corrosion resistance and cytocompatibility of Mg-5Y-4Rare Earth-0.5Zr (WE54) alloy. *Materials Science and Engineering: C*, 32(4):659-664, 2012.
- [17] Jafari, H, Rahimi, F, Sheikhsolla, Z, and Khalilnezhad, M. Effect of minor yttrium on microstructure and mechanical properties of bioimplant Mg-5Zn alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(11):5590-5598, 2017.
- [18] Avedesian, Michael M, Baker, Hugh, et al. *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*. ASM international, 1999.
- [19] Zhang, Shaoxiang, Zhang, Xiaonong, Zhao, Changli, Li, Jianan, Song, Yang, Xie, Chaoying, Tao, Hairong, Zhang, Yan, He, Yaohua, Jiang, Yao, et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta biomaterialia*, 6(2):626-640, 2010.
- [20] Mohammadi, F Doost and Jafari, H. Microstructure characterization and effect of extrusion temperature on biodegradation behavior of Mg-5Zn-1Y-x Ca alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(11):2199-2213, 2018.
- [21] Wei, LY, Dunlop, GL, and Westengen, H. Precipitation hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-Re alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(7):1705-1716, 1995.

- [48] Yang, Ming-bo, Wu, De-yong, Hou, Meng-dan, and Pan, Fu-sheng. As-cast microstructures and mechanical properties of Mg-4Zn-xY-1Ca ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$) magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(3):721-731, 2015.
- [36] Li, Hua, Liu, Debao, Zhao, Yue, Jin, Feng, and Chen, Minfang. The influence of Zn content on the corrosion and wear performance of Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(9):3890-3895, 2016.
- [37] Dai, Jianwei, Zhang, Xiaobo, Yin, Qiao, Ni, Shengnan, Ba, Zhixin, and Wang, Zhangzhong. Friction and wear behaviors of biodegradable Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr alloy under simulated body fluid condition. *Journal of magnesium and alloys*, 5(4):448-453, 2017.
- [38] Levi, G, Avraham, S, Zilberov, A, and Bamberger, M. Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6wt.%Ca-3.2wt.%Zn alloy. *Acta Materialia*, 54(2):523-530, 2006.
- [39] Reddy, A Somi, Bai, BN Pramila, Murthy, KSS, and Biswas, SK. Mechanism of seizure of aluminium-silicon alloys dry sliding against steel. *Wear*, 181:658-667, 1995.
- [40] Bai, BN Pramila and Biswas, SK. Effect of magnesium addition and heat treatment on mild wear of hypoeutectic aluminium-silicon alloys. *Acta metallurgica et materialia*, 39(5):833-840, 1991.
- [41] Bayer Raymond, G. Mechanical wear fundamentals and testing. *New York, USA*, 2004.
- [42] Coy, AE, Viejo, F, Garcia-Garcia, FJ, Liu, Z, Skeldon, P, and Thompson, GE. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 52(2):387-397, 2010.
- [43] Niki, Yasuo, Matsumoto, Hideo, Suda, Yasunori, Otani, Toshiro, Fujikawa, Kyosuke, Toyama, Yoshiaki, Hisamori, Noriyuki, and Nozue, Akira. Metal ions induce bone-resorbing cytokine production through the redox pathway in synoviocytes and bone marrow macrophages. *Biomaterials*, 24(8):1447-1457, 2003.
- [44] Fan, Jun, Qiu, Xin, Niu, Xiaodong, Tian, Zheng, Sun, Wei, Liu, Xiaojuan, Li, Yangde, Li, Weirong, and Meng, Jian. Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation and cytotoxicity evaluations of Mg-1.5Y-1.2Zn-0.44Zr alloys for biodegradable metallic implants. *Materials Science and Engineering: C*, 33(4):2345-2352, 2013.
- [45] Bornapour, M, Celikin, M, Cerruti, M, and Pegguleryuz, M. Magnesium implant alloy with low levels of strontium and calcium: The third element effect and phase selection improve bio-corrosion resistance and mechanical performance. *Materials Science and Engineering: C*, 35:267-282, 2014.
- [46] Virtanen, Sannakaisa. Biodegradable mg and mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: B*, 176(20):1600-1608, 2011.
- [47] Yang, Mingbo, Cheng, Liang, and Pan, Fusheng. Comparison about effects of Ce, Sn and Gd additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3.8Zn-2.2Ca (wt%) magnesium alloy. *Journal of materials science*, 44(17):4577-4586, 2009.