

In-situ исследование процесса коррозии магниевого биорезорбируемых сплавов

© 2021

Мягких Павел Николаевич^{*1}, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий, аспирант

*Мерсон Евгений Дмитриевич*², кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Полуянов Виталий Александрович*³, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Мерсон Дмитрий Львович*⁴, доктор физико-математических наук, профессор,

директор НИИ прогрессивных технологий

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: feanorhao@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

Аннотация: Последние годы наблюдается значительный рост интереса к магнию и его сплавам. Эти материалы обладают уникальным комплексом свойств: легкость и прочность открывают широкие перспективы использования их в качестве конструкционных материалов в авиастроении и космической отрасли, а способность растворяться в живом организме и хорошая биосовместимость позволяют изготавливать из магниевых сплавов хирургические имплантаты, способные с течением времени полностью рассасываться в теле человека без вреда для его здоровья. Материалы для изделий столь ответственного назначения нуждаются в самом детальном исследовании их свойств, в том числе коррозионных, включая кинетику изменения скорости коррозии и стадийность развития коррозионных повреждений. Поэтому для получения полной картины протекания процесса коррозии, помимо традиционных ex-situ методов, таких как оценка скорости коррозии по потере массы образца и исследование морфологии коррозионных повреждений посредством оптической или конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), важно применять in-situ методы, позволяющие получать данные непосредственно во время эксперимента, а не по его завершении. В работе проведено комплексное исследование коррозии коммерческих магниевых сплавов ZK60 и AZ31 в условиях, имитирующих условия внутри живого организма (температура, состав коррозионной среды и ее циркуляция) с использованием in-situ методов, включающих оценку скорости коррозии по выходу водорода и видеомониторинг поверхности образца. Результаты показали, что сплав AZ31 является более коррозионно-стойким, чем ZK60. Кроме того, AZ31 оказался склонным к нитевидной поверхностной коррозии, в то время как ZK60 продемонстрировал интенсивное развитие язвенной коррозии. На основе сравнения данных, полученных in-situ и ex-situ методами, сделаны выводы об их основных различиях и особенностях.

Ключевые слова: магниевые сплавы; коррозия; биорезорбируемые материалы; in-situ исследование.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90073.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. In-situ исследование процесса коррозии магниевых биорезорбируемых сплавов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 2. С. 18–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-2-18-25.

ВВЕДЕНИЕ

Идея создать легкий, прочный и биосовместимый саморастворяющийся имплантат долгие годы будоражит научное сообщество и становится целью сотен исследователей. На данный момент в мире существует биорезорбируемая керамика и полимеры, металлические же материалы представлены сплавами на основе железа, цинка или магния [1]. По сравнению с другими материалами магниевые сплавы имеют ряд неоспоримых преимуществ: они существенно прочнее биорезорбируемых полимеров, керамики и сплавов на основе цинка, имеют плотность и механические характеристики, близкие к костной ткани человека, при этом скорость их резорбции значительно выше, чем у спла-

вов на основе железа, растворяющихся в организме десятки лет [2].

К сожалению, последнее достоинство является в то же время и недостатком: высокая скорость коррозии (резорбции) провоцирует интенсивное выделение газообразного водорода, что приводит к образованию в тканях газовых карманов, полостей в кости в местах крепления имплантата, а в критических случаях даже может вызывать развитие обширной подкожной эмфиземы [3]. Кроме того, не следует забывать, что слишком быстрое растворение имплантата может привести к его выходу из строя до полного заживления костных тканей.

Поэтому задачей большинства исследователей в этой области помимо улучшения механических характеристик является повышение стойкости сплава к коррозии.

С этой целью применяется легирование магния такими элементами, как цинк, алюминий и некоторые другие.

Поскольку цинк сам по себе является основой для биорезорбируемых сплавов, его биосовместимость не вызывает сомнений. Помимо этого, цинк положительно влияет на механические свойства и повышает стойкость к коррозии путем снижения влияния вредных примесей, таких как железо и никель [4]. В сочетании с редкоземельными элементами, например иттрием и гадолинием, цинк в магниевых сплавах способен формировать так называемую LPSO-фазу, значительно улучшающую как механические, так и коррозионные свойства материала [5, 6]. Все это делает цинк одним из основных легирующих элементов для магниевых биорезорбируемых сплавов.

Другой популярной лигатурой у данного класса материалов является алюминий. Известно, что алюминий способствует значительному повышению как механических характеристик, поскольку мелкие частицы интерметаллидной фазы $Mg_{17}Al_{12}$ приводят к дисперсионному упрочнению, так и коррозионной стойкости сплава за счет образования более плотной пассивирующей пленки на поверхности [7]. С технологической точки зрения алюминий также оказывает положительное влияние: увеличение количества алюминия в сплаве снижает температуру линии солидуса, улучшая тем самым его литейные свойства [8]. В то же время слишком высокая концентрация алюминия в биорезорбируемых сплавах считается нежелательной ввиду того, что ионы Al^{3+} могут оказывать негативное влияние на нервную систему и провоцировать болезнь Альцгеймера [9; 10].

Вместе с цинком и алюминием нередко используется цирконий. Он обладает относительно невысокой растворимостью в магниевой матрице, однако положительно влияет на структуру его сплавов, поскольку мелкие нерастворившиеся частицы циркония выступают в роли центров кристаллизации, обеспечивая формирование мелкозернистой равноосной структуры [10]. Цирконий слабо влияет на цитотоксичность [11], например, в работе [12] было установлено, что содержание циркония в сплаве около 1 % не влияет на жизнеспособность клеток, что говорит о его хорошей биосовместимости. Помимо этого, в коррозионной среде цирконий способствует образованию более плотной пассивирующей гидроксидной пленки, что повышает сопротивление сплава коррозии [10]. В то же время отмечается, что большие концентрации циркония могут давать обратный эффект, поскольку частицы циркония

и образуемых им интерметаллидных фаз выступают в роли гальванопар, провоцируя электрохимическую коррозию [12]. С опорой на литературные данные в настоящей работе для исследования выбраны сплавы систем Mg-Zn-Zr и Mg-Al-Zn с низким содержанием циркония и алюминия, исходя из положительного влияния такой лигатуры как на механические, так и на коррозионные свойства.

Для прогнозирования срока службы биорезорбируемых имплантатов необходимо четкое понимание зависимости скорости коррозии (ее изменения) от времени и стадийности развития коррозионных повреждений на поверхности. К сожалению, эти данные не могут быть определены с помощью ex-situ методик, таких как гравиметрический метод измерения скорости коррозии, а также анализ морфологии коррозионных повреждений посредством оптической или электронной микроскопии. Поэтому для установления особенностей кинетики коррозионного процесса выбранных биорезорбируемых материалов в данной работе были привлечены современные in-situ методы: видеомониторинг поверхности образца и метод измерения скорости коррозии по объему выделившегося водорода, основанный на том, что растворение магния в водных растворах солей и кислот всегда сопровождается выделением водорода, количество которого прямо пропорционально количеству растворенного магния [13]. Измеряя объем выделившегося водорода, возможно в любой момент эксперимента узнать скорость коррозии и, соответственно, отследить ее изменение со временем. Данный метод использовался в наших предыдущих работах [14; 15], показав высокую точность и информативность.

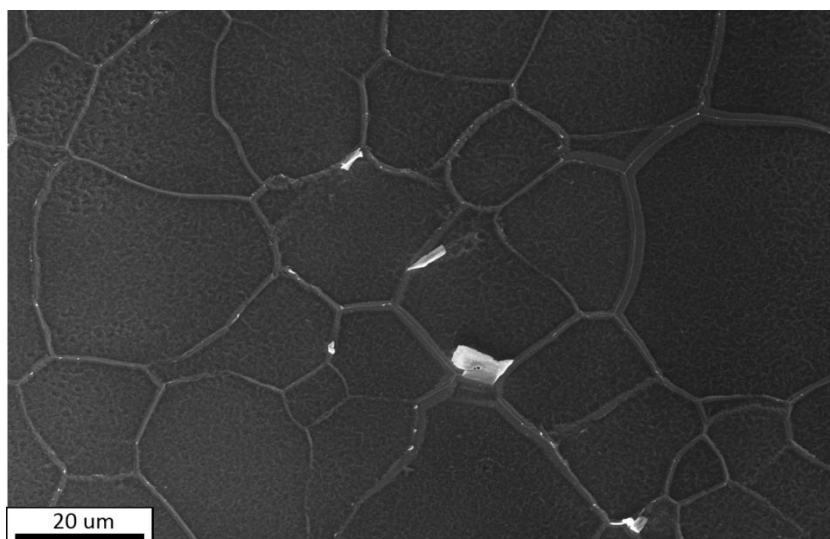
Цель работы – определение особенностей кинетики процесса коррозии магниевых биорезорбируемых сплавов, включая изменение скорости коррозии со временем и стадийность развития коррозионных повреждений на поверхности образца.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

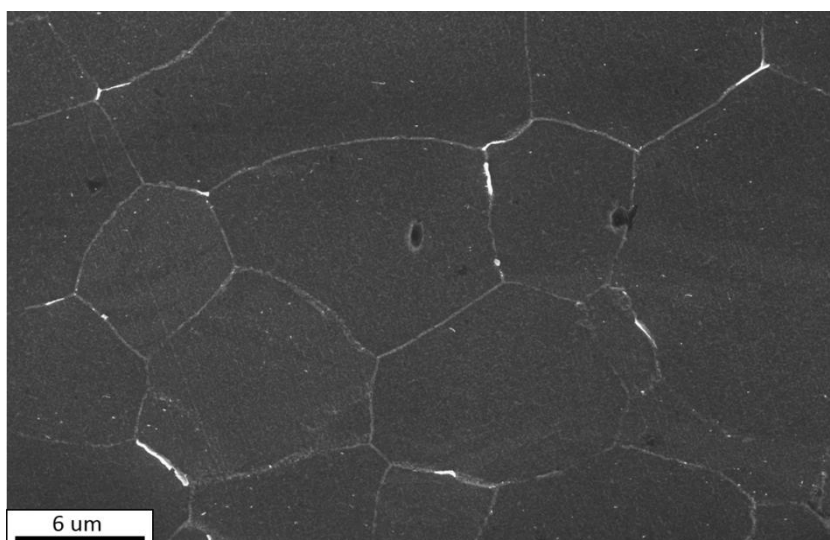
Материалами исследования послужили магниевые сплавы ZK60 и AZ31, химический состав которых приведен в таблице 1. Для определения химического состава использовался оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES. Сплав ZK60 поставлялся в виде экструдированного прутка, AZ31 представлял собой лист металла после горячей прокатки. Оба материала имели мелкозернистую структуру: средний размер зерна составлял порядка 3 мкм для ZK60 и 10 мкм для AZ31, структура приведена на рис. 1.

Таблица 1. Химический состав материалов для исследования, вес. %
Table 1. Chemical composition of the materials for the study, % wt.

Сплав	Al	Zn	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Si
AZ31	4,473	0,887	<0,001	0,002	0,003	0,312	0,017	0,008
ZK60	0,002	5,417	0,471	0,001	0,002	0,005	0,002	0,003



a



b

Рис. 1. Микроструктура сплавов (сканирующая электронная микроскопия): *a* – AZ31; *b* – ZK60
Fig. 1. Microstructure of alloys (scanning electron microscopy): *a* – AZ31; *b* – ZK60

Из указанных сплавов были изготовлены прямоугольные образцы $15 \times 10 \times 3$ мм с отверстием диаметром 1,5 мм. Вырезка образцов ZK60 велась из середины прутка поперек направления экструзии, образцы AZ31 были вырезаны поперек прокатки. Все образцы были предварительно отшлифованы на наждачной бумаге #2500, промыты в этаноле с применением ультразвуковой ванны, высушены потоком холодного воздуха и взвешены на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Испытания заключались в выдержке образцов в коррозионной среде – водном растворе хлорида натрия (концентрация 0,9 %). Данная среда представляет собой, по сути, медицинский физиологический раствор для инфузий и используется для коррозионных испытаний биорезорбируемых сплавов [16]. Испытания проходили при постоянной температуре 37 ± 1 °С, автоматически поддерживаемой термостатом LOIP LT-111 P, жидкость непрерывно перемешивалась при помощи перистальтического насоса. Объем коррозионной ячейки составлял 5 л.

Внутри ячейки на оснастке, напечатанной на 3D-принтере из полиэтилена (PETG), образец подвешивался при помощи нити из стекловолокна, над ним располагались воронка для сбора выделяющегося водорода и мерная бюретка для оценки его объема. Во избежание абсорбции водорода пластиком все элементы, контактирующие с образцом или потоком исходящего от него газа, были выполнены из стекла. За коррозионной ячейкой располагалась камера Eakins с разрешением 38 МП и длиннофокусным объективом с увеличением $\times 5$ – $\times 100$ для видеомониторинга поверхности образца. Дополнительная камера использовалась для фиксации текущего объема водорода в бюретке. Для измерения уровня pH среды применялся pH-метр Mettler Toledo Delta 320. Длительность испытаний составляла 120 ч, по завершении которых с образца удаляли продукты коррозии согласно [17; 18]. Далее образец промывали в этаноле, сушили, взвешивали и исследовали морфологию коррозионных повреждений посредством конфокальной

лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) при помощи микроскопа Olympus Lext OLS 4000.

путем погружения в раствор 200 г CrO_3 + 10 г AgNO_3 + 1000 мл H_2O в ультразвуковой ванне.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 представлены данные измерения скорости коррозии. Как четко видно на гистограмме (рис. 2 а), сплав ZK60 оказался значительно менее коррозионно-стойким, чем AZ31, о чем свидетельствует разница в скорости коррозии между ними на один порядок. При этом данные, полученные по объему выделившегося водорода и по потере массы образца, для сплава ZK60 существенно отличаются, в то время как для AZ31 – практически равны.

На рис. 3 и рис. 4 приведены результаты видеомониторинга поверхности образцов во время эксперимента, а также снимок поверхности и карта высот, полученные посредством КЛСМ после снятия продуктов коррозии. Продукты коррозии удалялись химически,

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коррозионные кривые показывают, что скорость коррозии сплава ZK60 возрастает со временем, придавая графику параболический вид, тогда как у сплава AZ31 она остается неизменной в течение эксперимента. Измерения уровня pH демонстрируют менее заметную разницу между образцами: в течение первых суток в обоих случаях pH интенсивно повышается, достигая значений 9,1 у сплава ZK60 и 7,65 у AZ31, после чего выходит на плато и не изменяется даже в случае возрастающей скорости коррозии. Похожий эффект наблюдался в работах [20; 21] на магниевых сплавах с кальцием.

При помощи видеомониторинга поверхности было установлено, что образец из сплава ZK60 в течение

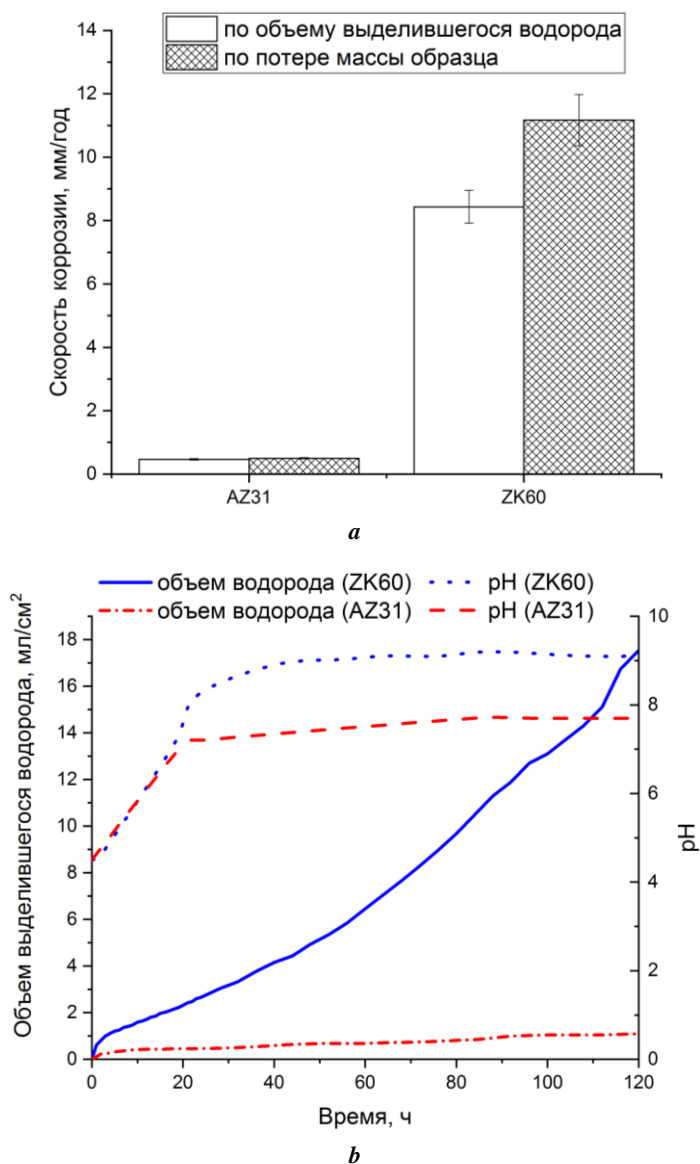


Рис. 2. Скорость коррозии на базе испытания 120 ч (а) и коррозионные кривые по выходу водорода и изменения кислотности (b) исследованных материалов
Fig. 2. Corrosion rate for tests during 120 hours (a) and corrosion curves for hydrogen output and acidity change (b) for the materials under the study

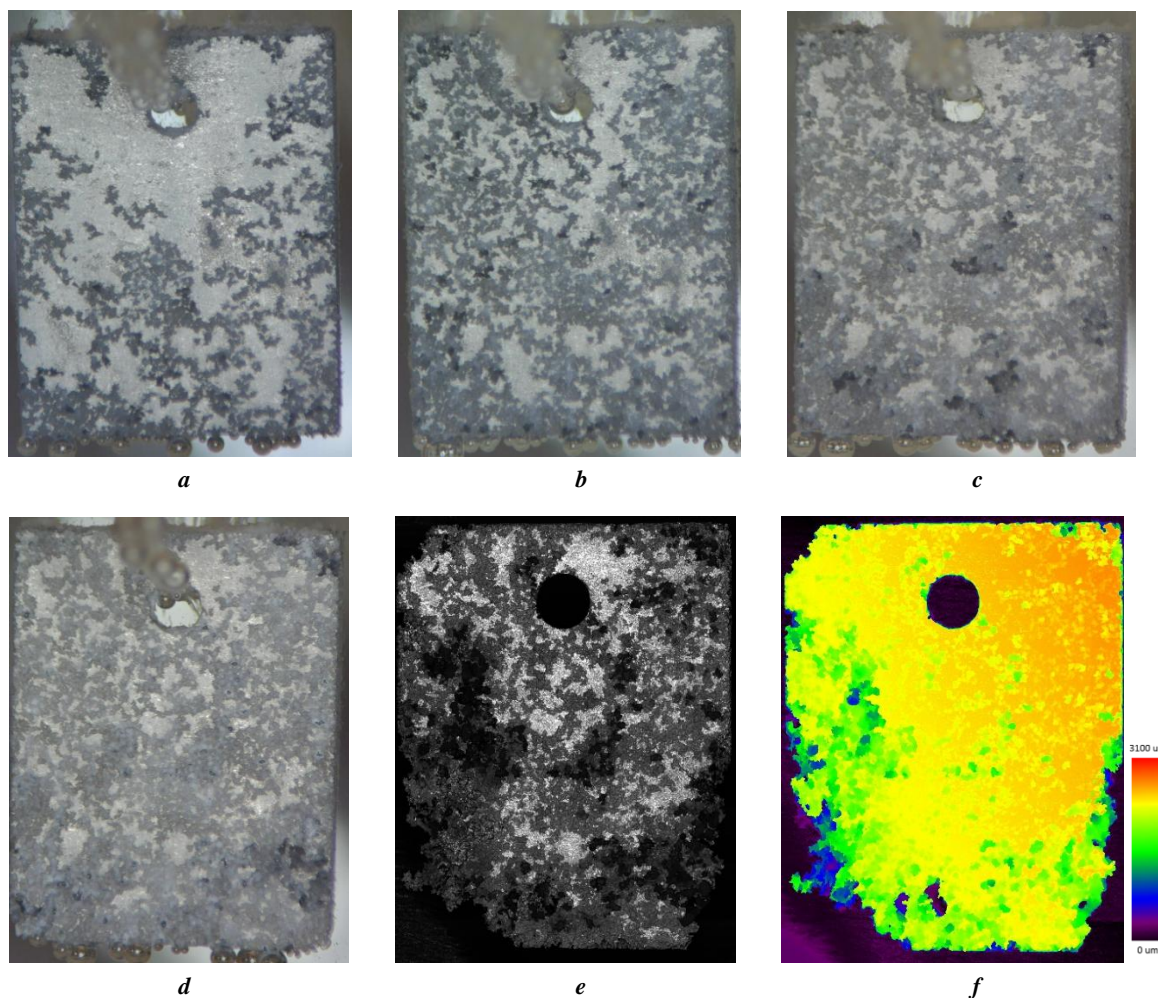


Рис. 3. Фотоснимки внешнего вида образца сплава ZK60, выдержанного в коррозионной среде в течение 12 (a), 24 (b), 48 (c) и 84 (d) ч; внешний вид (e) и карта высот (f) образца, снятые по завершении эксперимента после удаления продуктов коррозии
Fig. 3. Pictures of physical form of the ZK60 alloy sample aged in corrosion environment during 12 (a), 24 (b), 48 (c) and 84 (d) hours; physical form (e) and a heightmap (f) of a sample taken upon the completion of an experiment after the corrosion products removal

первых 24 ч практически полностью покрывается язвami, при этом процесс образования новых язв не останавливается и продолжается в течение всего эксперимента. После 80 ч выдержки в коррозионной среде от образца начинают отщепляться небольшие частицы металла, преимущественно со стороны его торцов. Это хорошо объясняет большую разницу между скоростью коррозии, определенной по выходу водорода и гравиметрическим методом: вследствие отщепления металлических частиц масса образца значительно снижается, в то время как на изменение объема водорода в бюретке это никак не влияет. Нижняя часть образца пострадала существенно больше верхней, что, предположительно, связано со скоплением наверху пузырей газообразного водорода, препятствующих прямому контакту коррозионной среды с поверхностью металла. Как видно из карты высот, многие язвы имеют очень большую глубину, причем некоторые из них являются сквозными.

Совершенно иные особенности коррозии демонстрирует сплав AZ31. В первые 24 ч образец покрывается се-

тью следов нитевидной коррозии, после чего картина на лицевой поверхности практически не изменяется с течением времени; медленному разрушению подвергаются лишь торцы образца. Глубина следов нитевидной коррозии столь мала, что они незаметны на карте высот (рис. 4 f). По окончании эксперимента коррозионные язвы были обнаружены только на торцевых гранях образца.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Сплав ZK60 показал предрасположенность к интенсивно развивающейся язвенной коррозии. После 120 ч выдержки в коррозионной среде состава 0,9 % NaCl на его поверхности образовались сквозные повреждения. Скорость коррозии данного сплава возрастала в течение всего эксперимента и по его окончании составила 8,4 и 11 мм/год соответственно по выходу водорода и потере массы.

2. Принципиально иное коррозионное поведение продемонстрировал сплав AZ31: 1) его скорость коррозии

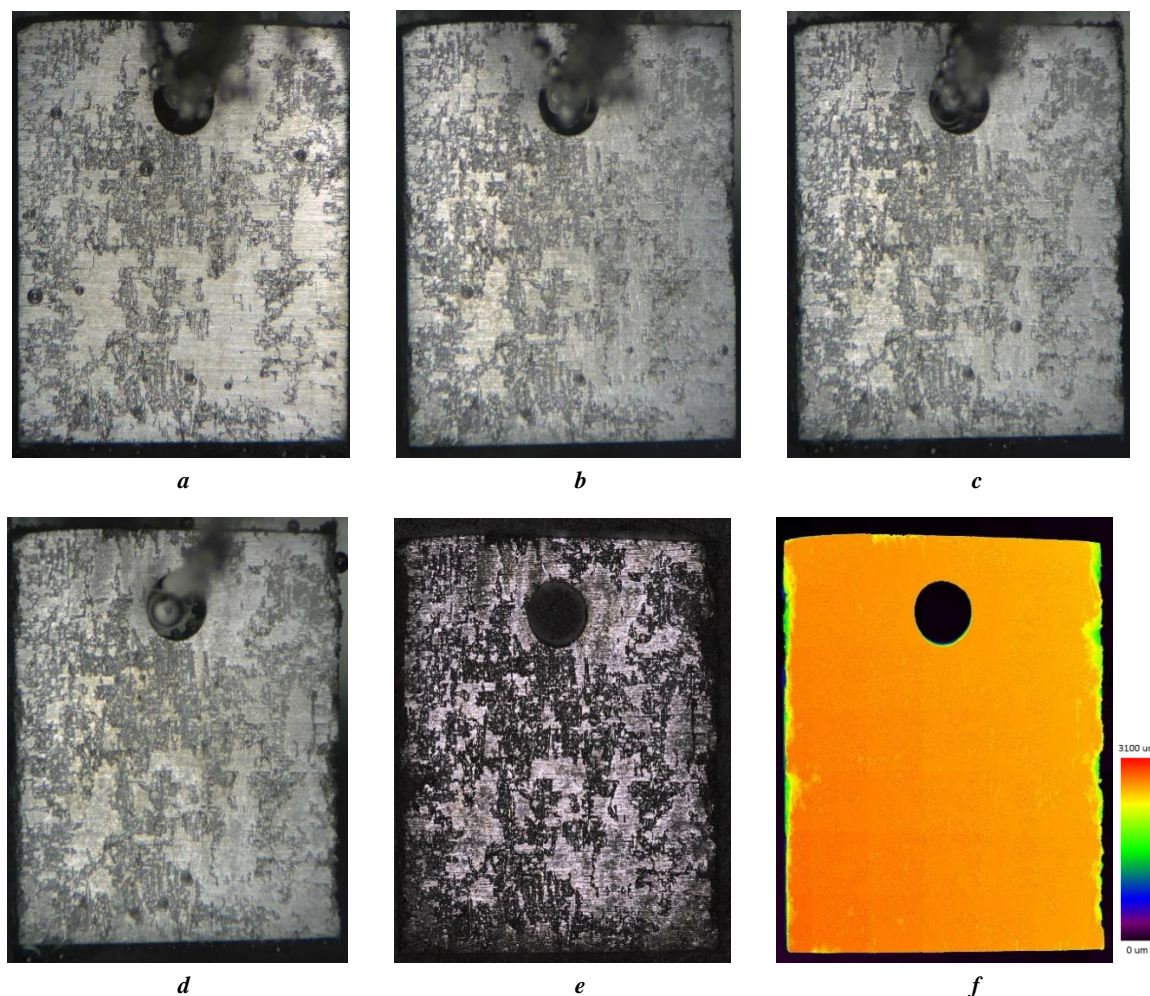


Рис. 4. Фотоснимки внешнего вида образца сплава AZ31, выдержанного в коррозионной среде в течение 12 (a), 24 (b), 48 (c) и 84 (d) ч; внешний вид (e) и карта высот (f) образца,

снятые по завершении эксперимента после удаления продуктов коррозии

Fig. 4. Pictures of physical form of the AZ31 alloy sample aged in corrosion environment during 12 (a), 24 (b), 48 (c) and 84 (d) hours; physical form (e) and a heightmap (f) of a sample taken upon the completion of an experiment after the corrosion products removal

оставалась неизменной в течение всего времени эксперимента (120 ч); 2) коррозионных язв на поверхности не наблюдалось; 3) сплав проявил склонность к нитевидной коррозии; 4) скорость коррозии составила 0,46 и 0,5 мм/год соответственно по выходу водорода и потере массы.

3. Изменение кислотности коррозионной среды оказывает незначительное влияние на скорость коррозии исследованных сплавов.

4. Результаты измерения скорости коррозии, полученные in-situ и ex-situ методами, оказались близкими для сплава AZ31 и заметно отличающимися для сплава ZK60. Обнаруженное расхождение в случае сплава ZK60 объясняется отщеплением металлических частиц в процессе коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Prakasam M., Locs J., Saoma-Ancane K. Biodegradable materials and metallic implants-A review // Journal of Functional Biomaterials. 2017. Vol. 8. № 4. P. 1–15.
- Schinhammer M., Hanzi A.C., Loffler J.F., Uggowitzer P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6. № 5. P. 1705–1713.
- Noviana D., Paramitha D., Ulum M.F., Hermawan H. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // Journal of Orthopaedic Translation. 2016. Vol. 5. P. 9–15.
- Agarwal S., Curtin J., Duffy B., Jaiswal S. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications // Materials Science and Engineering C. 2016. Vol. 68. P. 948–963.
- Zhang X., Ba Z., Wang Q., Wu Y., Wang Z., Wang Q. Uniform corrosion behavior of GZ51K alloy with long period stacking ordered structure for biomedical application // Corrosion Science. 2014. Vol. 88. P. 1–5.
- Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.-B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of

- Mg-Zn-Y alloys // *Materials and Design*. 2017. Vol. 121. P. 430–441.
7. Riaz U., Shabib I., Haider W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications - A review // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. 2019. Vol. 107. № 6. P. 1970–1996.
 8. Bamberger M., Dehm G. Trends in the development of new Mg alloys // *Annual Review of Materials Research*. 2008. Vol. 38. P. 505–533.
 9. Eddy Jai Poinern G., Brundavanam S., Fawcett D. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant // *American Journal of Biomedical Engineering*. 2013. Vol. 2. № 6. P. 218–240.
 10. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. Vol. 2. № 14. P. 1912–1933.
 11. Chandra G., Pandey A. Biodegradable bone implants in orthopedic applications: a review // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. 2020. Vol. 40. № 2. P. 596–610.
 12. Jiang P., Blawert C., Zheludkevich M.L. The Corrosion Performance and Mechanical Properties of Mg-Zn Based Alloys - A Review // *Corrosion and Materials Degradation*. 2020. Vol. 1. № 1. P. 92–158.
 13. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. № 4. P. 1696–1701.
 14. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The Functional Properties of Mg-Zn-X Biodegradable Magnesium Alloys // *Materials*. 2020. Vol. 13. № 3. Article number 544.
 15. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushhev M.V., Vinogradov A. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid // *Letters on Materials*. 2020. Vol. 10. № 2. P. 217–222.
 16. Parfenov E.V., Kulyasova O.V., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 163. Article number 108303.
 17. ГОСТ Р 9.907-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. М.: Издательство стандартов, 2008. 19 с.
 18. Merson E., Myagkikh P., Poluyanov V., Merson D., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study // *Materials Science and Engineering A*. 2019. Vol. 748. P. 337–346.
 19. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Jafari H., Kadir M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable mg-ca binary alloy // *Materials Research*. 2013. Vol. 16. № 1. P. 11–18.
 20. Makkar P., Sarkar S.K., Padalhin A.R., Moon B.-G., Lee Y.S., Lee B.T. In vitro and in vivo assessment of biomedical Mg-Ca alloys for bone implant applications // *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*. 2018. Vol. 16. № 3. P. 126–136.

REFERENCES

1. Prakasam M., Locs J., Saoma-Ancane K. Biodegradable materials and metallic implants-A review. *Journal of Functional Biomaterials*, 2017, vol. 8, no. 4, pp. 1–15.
2. Schinhammer M., Hanzi A.C., Loffler J.F., Uggo-witzer P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 5, pp. 1705–1713.
3. Noviana D., Paramitha D., Ulum M.F., Hermawan H. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2016, vol. 5, pp. 9–15.
4. Agarwal S., Curtin J., Duffy B., Jaiswal S. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 68, pp. 948–963.
5. Zhang X., Ba Z., Wang Q., Wu Y., Wang Z., Wang Q. Uniform corrosion behavior of GZ51K alloy with long period stacking ordered structure for biomedical application. *Corrosion Science*, 2014, vol. 88, pp. 1–5.
6. Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.-B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys. *Materials and Design*, 2017, vol. 121, pp. 430–441.
7. Riaz U., Shabib I., Haider W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications - A review. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 2019, vol. 107, no. 6, pp. 1970–1996.
8. Bamberger M., Dehm G. Trends in the development of new Mg alloys. *Annual Review of Materials Research*, 2008, vol. 38, pp. 505–533.
9. Eddy Jai Poinern G., Brundavanam S., Fawcett D. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering*, 2013, vol. 2, no. 6, pp. 218–240.
10. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, vol. 2, no. 14, pp. 1912–1933.
11. Chandra G., Pandey A. Biodegradable bone implants in orthopedic applications: a review. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 2020, vol. 40, no. 2, pp. 596–610.
12. Jiang P., Blawert C., Zheludkevich M.L. The Corrosion Performance and Mechanical Properties of Mg-Zn Based Alloys - A Review. *Corrosion and Materials Degradation*, 2020, vol. 1, no. 1, pp. 92–158.
13. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701.

14. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The Functional Properties of Mg–Zn–X Biodegradable Magnesium Alloys. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 3, article number 544.
15. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushev M.V., Vinogradov A. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid. *Letters on Materials*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 217–222.
16. Parfenov E.V., Kulyasova O.V., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, article number 108303.
17. GOST R 9.907-2007. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metally, splavy, pokrytiya metallicheskie. Metody udaleniya produktov korrozii posle korroziionnykh ispytaniy* [Unified system of corrosion and ageing protection. Metals, alloys, metallic coatings. Methods for removal of corrosion products after corrosion tests]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2008. 19 p.
18. Merson E., Myagkikh P., Poluyanov V., Merson D., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 748, pp. 337–346.
19. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Jafari H., Kadir M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable mg-ca binary alloy. *Materials Research*, 2013, vol. 16, no. 1, pp. 11–18.
20. Makkar P., Sarkar S.K., Padalhin A.R., Moon B.-G., Lee Y.S., Lee B.T. In vitro and in vivo assessment of biomedical Mg–Ca alloys for bone implant applications. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 126–136.

In-situ study of corrosion process of biodegradable magnesium alloys

© 2021

Pavel N. Myagkikh^{*1}, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies, postgraduate student

Evgeniy D. Merson², PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Vitaliy A. Poluyanov³, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Dmitry L. Merson⁴, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: feanorhao@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

Abstract: The interest in magnesium and its alloys considerably increases in recent years. These materials have a unique complex of properties: light-weight and strength make magnesium alloys promising structural materials for the aircraft industry and space application, and ability to resorb in vivo conditions and good biocompatibility allow producing biodegradable surgical implants of magnesium alloys, which can resorb in a human body without detriment to health. The materials for such demanding applications require detailed investigation of their properties, such as corrosion, including the kinetics of corrosion rate and staging of corrosion damage on the surface. To obtain a full view of the corrosion process, in addition to common ex-situ methods such as the corrosion rate evaluating using the weight loss method and the morphology corrosion damage investigation by optical or confocal laser scanning microscopy (CLSM), it is important to use modern in-situ methods. In-situ methods allow obtaining data immediately during the experiment and not after its completion. The authors carried out a comprehensive study of the corrosion process of the commercial ZK60 and AZ31 magnesium alloys in the simulated human-body environment (temperature, corrosion media composition, circulation of corrosion media) using in-situ methods, including hydrogen evolution corrosion rate evaluating and video-observation of a sample surface. The results show that AZ31 alloy is more corrosion-resistant than ZK60 alloy. Moreover, AZ31 alloy is prone to filiform surface corrosion, and ZK60 alloy exhibits severe pitting corrosion. Based on the comparison of the data obtained by in-situ and ex-situ methods, the authors concluded on their main differences and features.

Keywords: magnesium alloys; corrosion; biodegradable materials; in-situ study.

Acknowledgments: The study is carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the scientific project No. 20-38-90073.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. In-situ study of corrosion process of biodegradable magnesium alloys. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 2, pp. 18–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-2-18-25.