

## Влияние структуры на кинетику и стадийность процесса коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31

© 2022

*Мягких Павел Николаевич*<sup>\*1</sup>, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Мерсон Евгений Дмитриевич*<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Полуянов Виталий Александрович*<sup>3</sup>, кандидат технических наук,

младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Мерсон Дмитрий Львович*<sup>4</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,

директор НИИ прогрессивных технологий

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

\*E-mail: feanorhao@gmail.com

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

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

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

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

*Поступила в редакцию 09.04.2022*

*Принята к публикации 17.06.2022*

**Аннотация:** Биорезорбируемые магниевые сплавы представляют собой один из наиболее перспективных материалов для костных хирургических имплантатов за счет сочетания ряда уникальных характеристик: высокой прочности, небольшого веса, модуля Юнга, близкого к костному, и низкой цитотоксичности. Важнейшей характеристикой является скорость коррозии, которая определяет время эксплуатации имплантата. На данный момент основные усилия исследователей направлены на поиск материала с коррозионными свойствами, обеспечивающими сохранение эксплуатационных свойств имплантата в течение периода заживления кости. Большинство работ по данной теме посвящено исследованию влияния химического состава сплава. В то же время известно, что структура материала также способна оказывать большое влияние на коррозию, например, измельчение зерна в некоторых случаях способно изменить даже ее тип. Кроме того, материалы с одинаковыми количественными показателями коррозии могут существенно отличаться в плане стадийности их накопления. Исследованы биорезорбируемые магниевые сплавы WZ31 и ZX10 в двух состояниях: литом (крупнозернистом) и после всесторонней изотермической ковки и осадки (мелкозернистом), с применением современных in-situ методов, позволяющих отслеживать динамику изменения скорости коррозии, а также стадийность развития коррозионных повреждений на поверхности образца. К таким методам относятся определение скорости коррозии по выходу водорода и видеомониторинг поверхности образца во время коррозионного воздействия. Испытания проводились в условиях, аналогичных условиям человеческого тела, таким как температура, состав коррозионной среды и уровень pH. Полученные результаты показали, что тип коррозии сплава WZ31 изменяется с уменьшением размера зерна с относительно равномерной на сильно локализованную. Сплав ZX10, напротив, продемонстрировал снижение скорости коррозии с уменьшением размера зерна, но ее тип не изменился.

**Ключевые слова:** магниевые сплавы; WZ31; ZX10; биорезорбируемые материалы; коррозия; стадийность процесса коррозии.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90073. Результаты исследования сплава ZX10 получены при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-10378.

**Для цитирования:** Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Влияние структуры на кинетику и стадийность процесса коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31 // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 2. С. 63–73. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-63-73.

### ВВЕДЕНИЕ

С середины XX века магний и его сплавы остаются одними из самых перспективных материалов, в том числе для изготовления деталей летательного и наземного транспорта, в ракетостроении и даже медицине. Изначально магний привлекал внимание исследователей и инженеров своей рекордной удельной прочностью: будучи в полтора раза легче алюминиевых сплавов, деформируемые магниевые сплавы лишь незначительно уступают им по прочностным характеристикам. Например, широко известный сплав МА14 имеет прочность, сравнимую с прочностью дюралюмина Д1. Более

того, недавние исследования показывают, что магниевые сплавы при специальной обработке становятся по прочности сопоставимыми с углеродистыми сталями [1; 2]. Это открывает новые широкие возможности, в первую очередь в авиастроении и космической отрасли, а также в двигателестроении и автомобильной индустрии.

Последние два десятилетия активно исследуется другое уникальное свойство этих материалов – способность растворяться в живом организме без вреда его здоровью. На данный момент это подтверждено многочисленными исследованиями как in vitro (на клеточных культурах) [2; 3], так и in vivo (на животных) [4; 5]. Кроме того, магниевые сплавы имеют модуль Юнга,

близкий к человеческой кости [6; 7]. Совокупность этих свойств делает магний и его сплавы наиболее перспективными материалами для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов. На сегодняшний день в хирургии в качестве материалов для временных имплантатов применяются нерастворяющиеся изделия из титановых сплавов и сталей, а также саморастворяющиеся имплантаты из биорезорбируемых полимеров, таких как полилактид [8; 9]. Существенным недостатком этих материалов является то, что для первых требуется повторная операция по их извлечению, а вторые имеют слишком низкие механические характеристики, что значительно ограничивает возможности их применения. Магниево-цинковые сплавы этих недостатков лишены, а значит, активное их внедрение в качестве материала временных имплантатов для остеосинтеза может избавить от необходимости лишней раз травмировать организм пациента проведением повторной операции. Следует учитывать, что такое применение диктует необходимость сочетания в материале большого количества разнообразных характеристик. Помимо того, что он должен иметь высокую прочность и пластичность, эти характеристики должны сохраняться в присутствии коррозионной среды, поскольку жидкости человеческого тела насыщены различными ионами, в первую очередь  $Cl^-$ , что делает их достаточно агрессивными. Сплав также не должен содержать компонентов, которые могли бы нанести вред здоровью, например таких легирующих элементов, как кадмий, который способен угнетать активность ферментных систем и приводить к серьезным нарушениям работы организма. И наконец, сплав должен обладать оптимальными коррозионными характеристиками: скоростью коррозии и ее типом. Скорость коррозии должна быть такой, чтобы имплантат не терял эксплуатационных свойств в течение всего периода заживления. Если говорить о типе коррозии, то общая равномерная коррозия является самой благоприятной, а язвенная, питтинговая, напротив, наиболее нежелательной, поскольку сильные коррозионные повреждения, локализованные в наиболее ответственных частях изделия (например, в месте крепления к кости), могут привести к преждевременному выходу имплантата из строя и даже травмированию пациента, что категорически недопустимо.

Все перечисленные выше свойства могут быть заданы путем введения в магний легирующих элементов. Исходя из анализа литературных данных, наиболее распространенными в исследовательских работах являются системы легирования «магний – цинк – цирконий» (например, сплав ZK60), «магний – алюминий – цинк» (AZ31, AZ91) и «магний – иттрий – редкоземельные элементы» (WE43). Данные системы обрели популярность в первую очередь ввиду того, что уже давно применялись в качестве конструкционных материалов в других приложениях, например, марки ZK60 и AZ31 – это аналоги ответственных сплавов MA14 и MA2-1, используемых в промышленности. Тем не менее для применения в медицине данные системы легирования имеют ряд недостатков. Так, в работах [2; 10] показано, что сплав ZK60 имеет неприемлемо высокую скорость коррозии и цитотоксичность, кроме того, он склонен к образованию многочисленных сквозных язв. Сплавы с алюминием существенно более стойки к воздействию аг-

рессивных сред, например, скорость коррозии сплава AZ31 на порядок ниже, чем у сплава ZK60 [10]. В то же время многие исследователи скептически относятся к возможности практического применения сплавов с алюминием в реальных медицинских изделиях, поскольку известно, что ионы  $Al^{3+}$  способствуют развитию болезни Альцгеймера и рака молочной железы [11; 12]. Сплавы с редкоземельными металлами (РЗМ) пока не проявили негативных свойств в этом плане, однако влияние РЗМ на организм человека мало изучено, а многие исследователи относят некоторые из них к токсичным веществам [13]. Ситуация усугубляется тем, что вводятся РЗМ в магний комплексно, а значит, контролировать содержание конкретного элемента в материале проблематично. Это означает, что даже если будут известны безвредные концентрации конкретных РЗМ, обеспечивать их в готовом биорезорбируемом сплаве будет довольно сложно. С другой стороны, РЗМ, как и иттрий, совместно с цинком способны образовывать в магниевых сплавах так называемую LPSO-фазу, значительно повышающую механические свойства материала.

Все это заставляет исследователей по всему миру искать новые системы легирования с учетом недостатков уже имеющихся. По результатам многочисленных работ к наиболее перспективным можно отнести системы Mg–Zn–Ca и Mg–Y–Zn. Влияние всех химических элементов этих систем хорошо изучено, более того, Zn и Ca являются крайне важными элементами в обмене веществ, как и магний. В то же время в литом состоянии эти сплавы имеют сравнительно невысокие прочностные характеристики, для улучшения которых они часто подвергаются термической и термомеханической обработке. Коррозионные свойства при этом тоже меняются, например, по результатам нашей предыдущей работы [6] скорость коррозии сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca в растворе Рингера при измельчении зерна снижается в несколько раз, кроме того, вместо неглубоких, но распространенных по всей поверхности язв образуются одиночные глубокие. Из этого можно заключить, что измельчение зерна может одновременно иметь как положительный, так и отрицательный эффект. Кроме того, согласно графикам, приведенным в той же работе, скорость коррозии крупнозернистого материала имеет склонность увеличиваться со временем, из чего становится очевидным, что при исследовании коррозионных свойств необходимо также давать оценку динамике их изменения со временем.

Цель исследования – определение влияния размера зерна и распределения частиц вторичных фаз на кинетику коррозионных процессов биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31, в частности на стадийность появления коррозионных повреждений и динамику изменения скорости коррозии.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полученные в виде отливки (крупнозернистое состояние) сплавы ZX10 и WZ31 для измельчения структуры были подвергнуты всесторонней изотермической ковке с последующей осадкой в интервале температур 325–425 °C (ВИК+O). Термомеханическая обработка сплавов WZ31 и ZX10 выполнялась в ИПСМ РАН (г. Уфа). Общий химический состав, приведенный в таблице 1,

**Таблица 1.** Химический состав сплавов, вес. %  
**Table 1.** Chemical composition of alloys, % wt.

Сплав	Mg	Zn	Zr	Ca	Y	Fe	Mn	Si	Al	Cu
ZX10	Осн.	0,844	0,032	0,167	–	0,004	0,007	0,008	0,014	0,001
WZ31		0,881	0,077	–	2,27	0,004	0,003	0,008	0,008	0,001

был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES.

Для исследования структуры применялся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Zeiss Sigma Gemini с двумя аналитическими приставками Ametek EDAX: для прецизионного анализа химического состава методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, EDX) и для анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Исследование структуры включало в себя определение размера зерна, снятие карты кристаллографических ориентаций (IPF-map) и анализ химического состава включений примесей и вторичных фаз. Пробоподготовка образцов для изучения структуры включала механическую шлифовку, полировку на безводных алмазных суспензиях с размером абразивных частиц 3, 1 и 0,5 мкм и ионное травление в установке Hitachi IM4000 Plus.

Образцы для испытаний были вырезаны при помощи электроэрозионного станка с ЧПУ Sodick AG400L LN2W, имели плоскую прямоугольную форму и размеры 15×10×2 мм, в верхней части образцов на сверлильном станке были просверлены отверстия Ø1 мм, которые служили для подвешивания в коррозионной среде. В случае сплавов после ВИК+О вырезка осуществлялась поперек пластины, в случае литых сплавов – вдоль цилиндрической отливки на расстоянии полурадиуса от ее центра. Из каждого исследованного материала было вырезано по 2 образца для коррозионных испытаний и по 1 образцу для исследования микроструктуры. Образцы, предназначенные для испытаний, шлифовались на сухую на наждачной бумаге #2500, промывались в этаноле в ультразвуковой ванне, сушились потоком воздуха и взвешивались на лабораторных весах с точностью 0,0001 г.

Коррозионные испытания включали в себя выдержку в течение 7 дней в растворе Хэнкса следующего состава: 8 г/л NaCl; 0,185 г/л CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 0,4 г/л KCl; 0,06 г/л KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,1 г/л MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 0,06 г/л MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 0,48 г/л Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O; 0,35 г/л NaHCO<sub>3</sub>; 1 г/л D-Глюкоза по аналогии с [14–16]; емкость коррозионной ячейки 5 л. Во время испытаний обеспечивалась температура 37 °С, циркуляция коррозионной среды и поддержание pH на уровне 7,2–7,8 путем автоматической замены части коррозионной среды. Скорость коррозии во время испытаний оценивалась по выходу водорода, образующегося в ходе растворения магния, по аналогии с работами [17; 18], регистрация уровня водорода в бюретке осуществлялась автоматически один раз в час. Состояние поверхности образца фиксировалось камерой с разрешением 38 МП, частота съемки – один раз в 120 с. По завершении испытаний образец извлекался

из коррозионной ячейки, после чего с его поверхности удалялись продукты коррозии в водном растворе 20% CrO<sub>3</sub>+1% AgNO<sub>3</sub> по ГОСТ Р 9.907. Далее образец промывался в этаноле в ультразвуковой ванне, сушился потоком холодного воздуха и повторно взвешивался с целью определения разницы масс до и после испытания. Затем поверхность образца изучалась посредством конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Olympus LEXT OLS 4000, позволяющего построить 3D-модель объекта и прецизионно оценить глубину коррозионных повреждений.

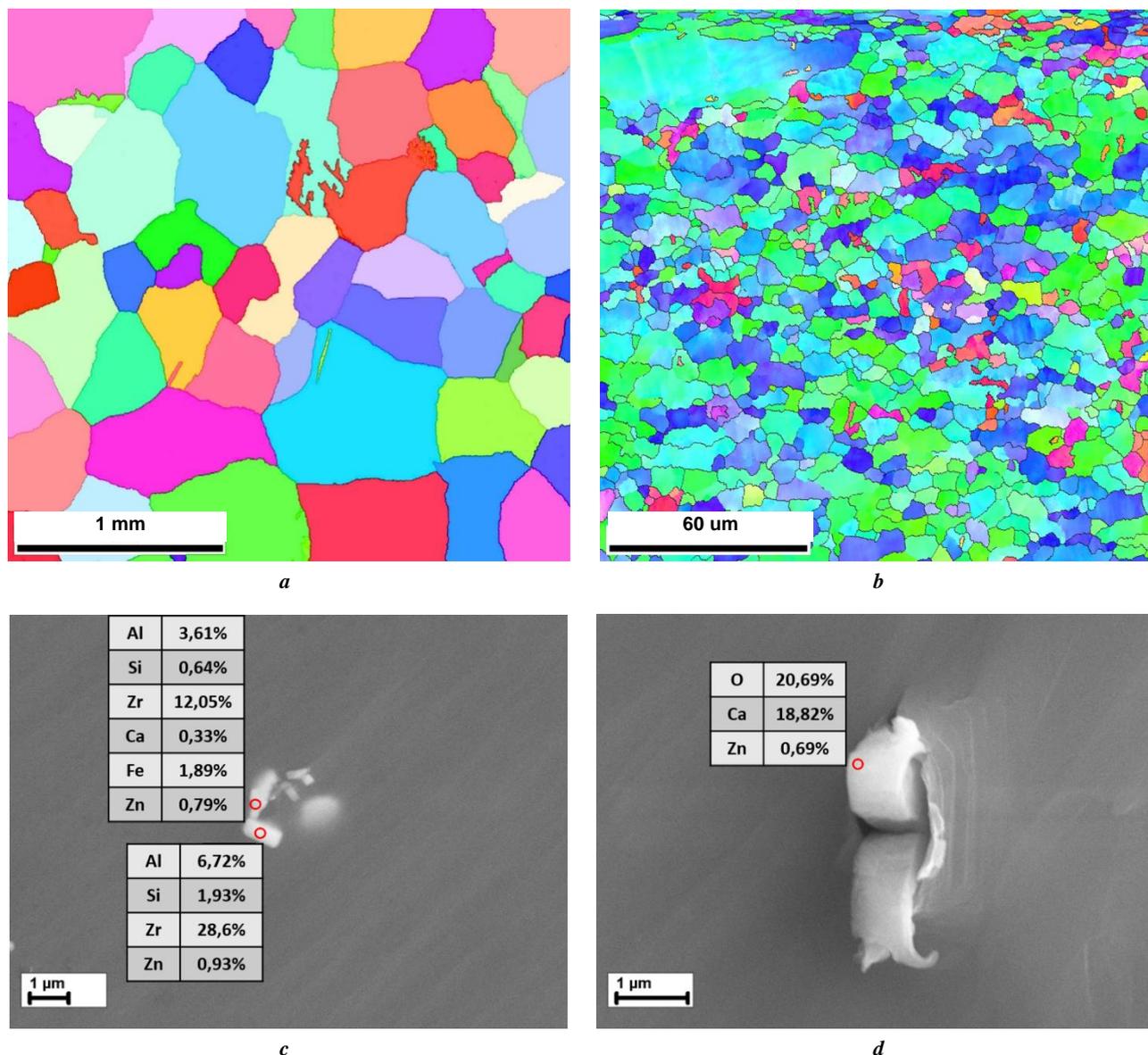
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Микроструктура и химический состав

На рис. 1 продемонстрированы результаты анализа микроструктуры сплава ZX10. Для литого состояния характерны большие разориентированные зерна со средним размером 400 мкм. После ВИК+О это значение уменьшилось на 2 порядка и составило ~4 мкм. Исследование посредством СЭМ и ЭДС выявило 2 вида включений, встречающихся в сплаве как с мелким, так и с крупным зерном: частицы формы, близкой к прямоугольнику, содержащие повышенную концентрацию Zr, а также некоторое количество таких элементов, как Al и Fe, и частицы неправильной формы размером 2–5 мкм, состоящие преимущественно из Ca и его оксида. Частицы, состоящие из Zr и небольшого количества Al и Fe, вероятнее всего, являются вредными включениями, связанными атомами Zr. Второй же вид включений представляет собой частицы не растворившегося в матрице Ca, аналогичные фазе, наблюдаемой на дифрактограмме в работе [19], где был использован сплав того же химического состава и обработки.

На рис. 2 показаны результаты анализа микроструктуры и включений литого сплава WZ31. По результатам EBSD-анализа было выявлено наличие недетектируемых областей (на рис. 2 а и 2 б показаны черным), более детальный анализ которых было решено провести посредством ЭДС и СЭМ (рис. 2 с). Согласно результатам ЭДС недетектируемые области имеют химический состав, соответствующий LPSO-фазе Mg<sub>12</sub>YZn. Были выявлены прямоугольные частицы, вероятнее всего представляющие собой не растворившийся в магниевой матрице иттрий.

На рис. 3 приведены результаты анализа микроструктуры и включений сплава WZ31 после ВИК+О. Как и в литом состоянии, зерна не имеют преимущественной кристаллографической ориентации, однако наблюдаются области, где зерна вытянуты в одном направлении.



**Рис. 1** Структура (карты кристаллографических ориентаций) сплава ZX10: *a* – в литом состоянии; *b* – после ВМК+О; *c, d* – морфология и химический состав включений  
**Fig. 1.** The ZX10 alloy structure (IPF-maps): *a* – as-cast; *b* – after MIF+P; *c, d* – the morphology and chemical composition of inclusions

Химический состав частиц включений и вторичных фаз аналогичен литому сплаву, в то же время матрица стала более насыщенной мелкими включениями, содержащими Y и Zn, очевидно ввиду измельчения LPSO-фазы при термомеханической обработке.

### Коррозионные испытания

Результаты видеомониторинга поверхности приведены на рис. 4. Можно заметить, что процессы коррозии сплава ZX10 в обоих состояниях довольно схожи, в то время как для WZ31 наблюдаемая картина сильно зависит от состояния материала.

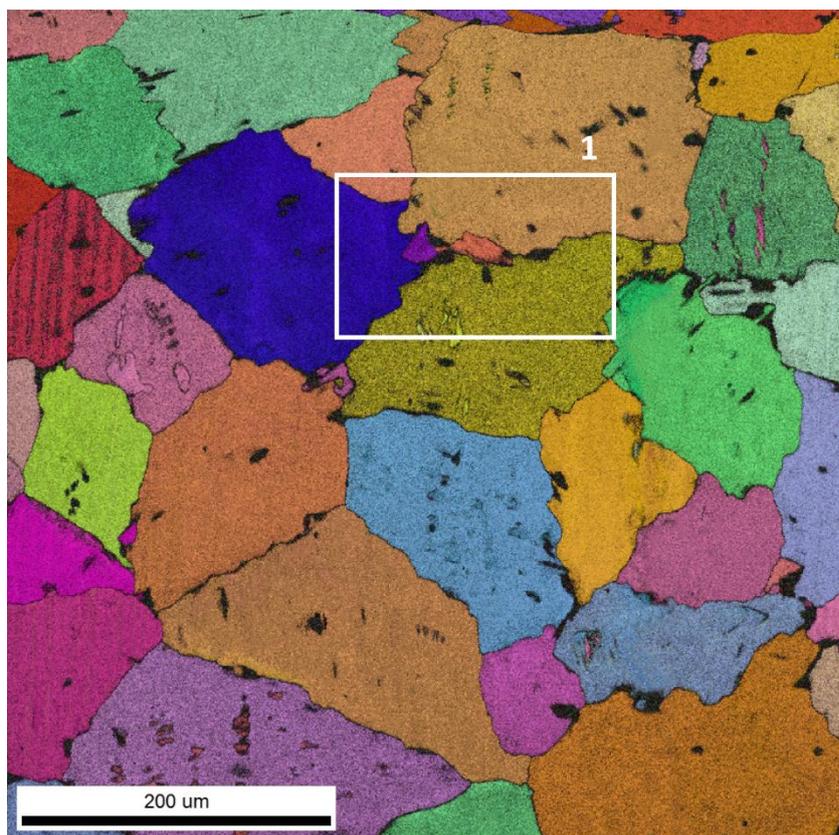
Кривые выхода водорода и скорость коррозии, рассчитанная по объему выделившегося водорода и по результатам гравиметрического анализа, приведены на рис. 5.

Карты высот, полученные при помощи КЛСМ, продемонстрированы на рис. 6, из которого видно, что для

сплава ZX10, а также для мелкозернистого WZ31 характерны глубокие одиночные коррозионные повреждения, при этом основная часть поверхности образца остается практически нетронутой. В случае сплава WZ31 в литом состоянии язвы, напротив, многочисленны, но не глубоки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

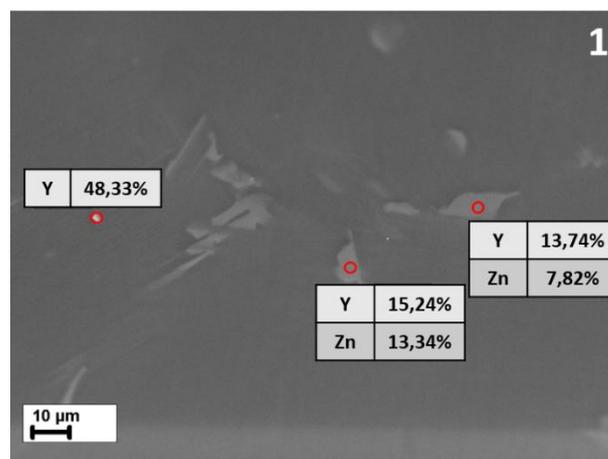
Для сплава ZX10 в обоих состояниях и мелкозернистого WZ31 соблюдается следующая стадийность процесса коррозии: первые 6–12 ч происходит бурная пассивация поверхности, сопровождающаяся интенсивным выделением водорода, затем следует стадия замедления коррозионных процессов – графики на рис. 5 в этот момент выходят на плато, и по прошествии двух суток для литого ZX10 и трех суток для сплавов после



*a*



*b*



*c*

**Рис. 2.** Структура сплава WZ31 в литом состоянии:

*a* – карта кристаллографических ориентаций зерен;

*b* – детализированный фрагмент 1 на рис. 2 *a*;

*c* – фрагмент 1 на рис. 2 *a* в контрасте вторичных электронов с химическим составом частиц вторичной фазы

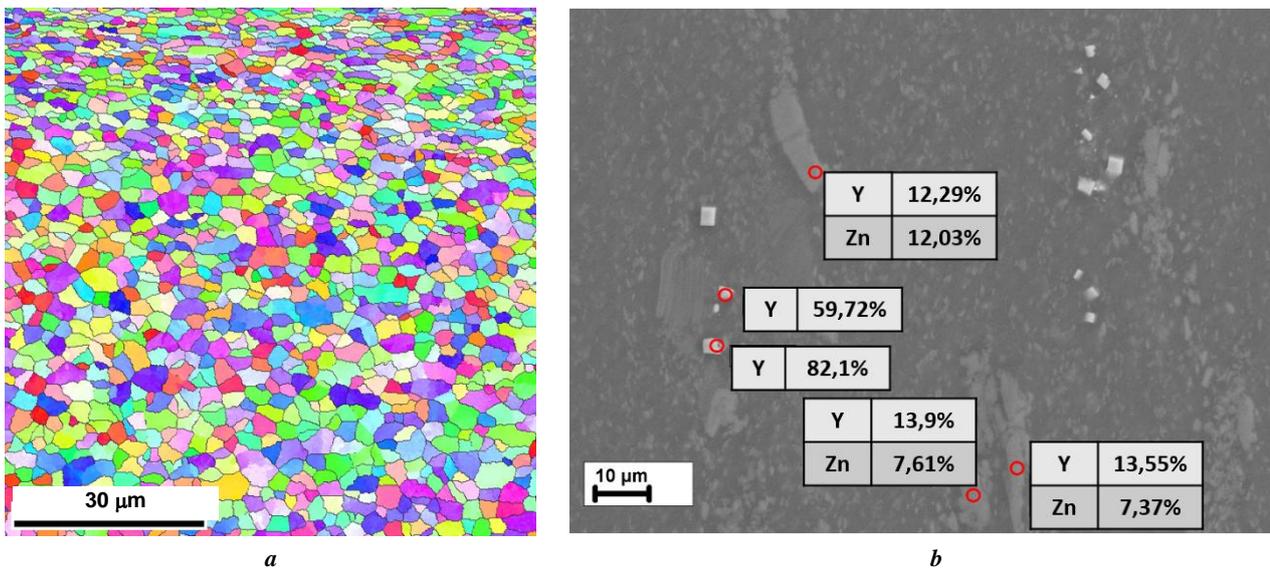
**Fig. 2.** The structure of as-cast WZ31 alloy:

*a* – IPF-map; *b* – the detailed area outlined by the frame 1 in fig. 2 *a*;

*c* – the detailed area outlined by the frame 1 in fig. 2 *a* imaged in the contrast of secondary electrons with chemical composition of secondary phase particles

ВИК+О кривая выхода водорода устремляется вверх, сигнализируя об ускорении коррозионных процессов. Этому этапу соответствует стадия роста и углубления одиночных локальных очагов коррозии. В ряде работ [20] выдвигалось предположение, что продукты коррозии сами по себе могут являться катодом по отношению к магнию и способны образовывать гальванопару с мат-

ричным металлом, что ведет к его ускоренному коррозионному растворению в электролите. В таком случае увеличение скорости коррозии на стадии углубления язвы у сплава ZX10 и мелкозернистого WZ31 можно объяснить накоплением большого количества продуктов коррозии внутри язвы. Образующиеся таким образом повреждения, как видно из результатов КЛСМ, имеют очень



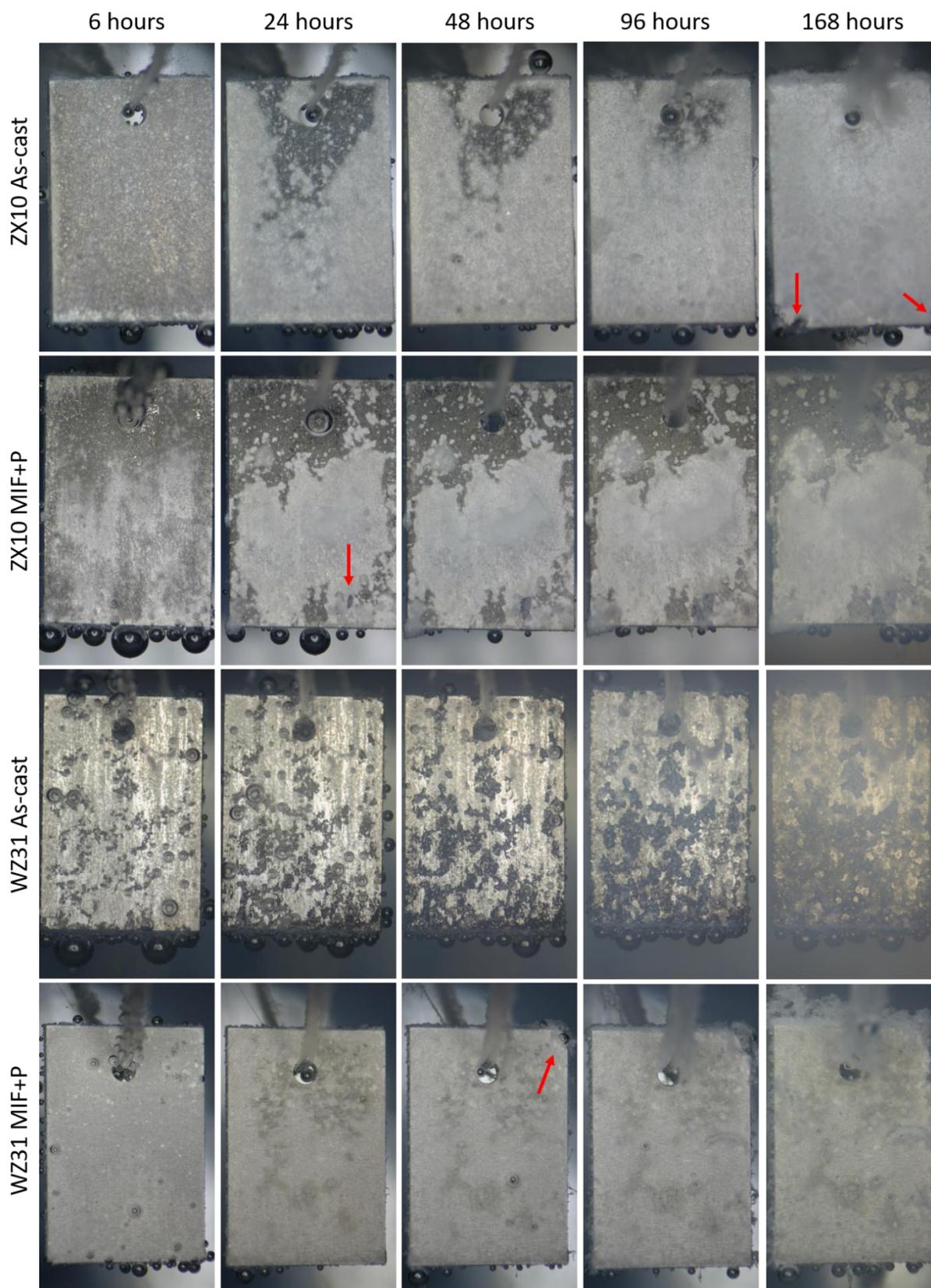
**Рис. 3.** Структура сплава WZ31 после ВИК+О:  
*a* – карта кристаллографических ориентаций зерен;  
*b* – химический состав включений  
**Fig. 3.** The structure of the WZ31 alloy after MIF+P:  
*a* – IPF-map; *b* – chemical composition of inclusions

большую глубину (до 900 мкм у мелкозернистых материалов, свыше 1,2 мм у литого ZX10), но при этом площадь поражения относительно невелика: большая часть поверхности образца остается практически нетронутой.

В случае литого сплава WZ31 язвы начинают образовываться с момента его погружения в раствор. Яркое выраженный у всех остальных материалов загиб кривой выхода водорода вверх у литого WZ31 отсутствует, как и глубокие язвы. Этот факт подтверждает, что резкое увеличение скорости коррозии ZX10 и мелкозернистого WZ31 соответствует процессу углубления одиночных язв. По окончании эксперимента площадь, покрытая язвами, у литого WZ31 значительно больше, чем у остальных материалов, и составляет около 50 % поверхности образца, однако глубина язв в этом случае существенно меньше – всего 100–200 мкм. Такое сильное различие между крупно- и мелкозернистым WZ31 может быть связано с расположением LPSO-фазы в структуре материала. Данные по влиянию этой фазы на коррозионные процессы противоречивы. Например, в работе [21], где исследовалось влияние этой фазы на коррозию сплава GZ51K, было выявлено, что при наличии LPSO-фазы сплав проявляет склонность к медленной общей коррозии, в то время как ее разрушение путем термической обработки делает материал подверженным интенсивной язвенной коррозии. С другой стороны, есть доказательства и отрицательного влияния LPSO-фазы на коррозионную стойкость магниевых сплавов [22], что объясняется ее более положительным электрохимическим потенциалом по отношению к матрице, и соответственно образованием между ними гальванопары. В обзорной работе [23] на основе анализа более 130 источников был сделан вывод, что эффект зависит от того, как именно расположена LPSO-фаза в структуре материала: при расположении по границам зерна

в виде тонкой объемной сетки она, будучи более коррозионно-стойкой, играет роль барьера на пути распространения коррозии, однако если LPSO-фаза представлена в виде хаотично расположенных частиц, то она способствует развитию локализованной коррозии и снижению стойкости материала к агрессивным средам, поскольку провоцирует электрохимическую коррозию матричного металла. Хорошо известно, что на ориентационных картах, получаемых при помощи метода EBSD, LPSO-фаза обычно наблюдается в виде недетектируемых областей [24]. Такие области присутствуют на рис. 2 в основном по границам зерен. Таким образом, можно предположить, что такое различие в коррозионных свойствах между двумя состояниями сплава WZ31 обусловлено в первую очередь расположением LPSO-фазы, которая, будучи расположенной по границам зерна, защищает матрицу от растворения, в то время как в виде хаотически расположенных мелких частиц, она, напротив, ускоряет данный процесс.

Еще одна особенность литого WZ31 заключается в том, что скорость коррозии, определенная гравиметрическим методом, в несколько раз выше, чем полученная по объему выделившегося водорода. Визуально изучив частицы продуктов коррозии, опавшие с образца в ходе испытаний, выявили, что у литого WZ31 помимо продуктов коррозии белого цвета присутствуют небольшие металлические частицы, практически не подвергшиеся коррозионному воздействию. Это указывает на то, что в процессе коррозии существенная часть материала разрушается без выделения водорода. Вероятнее всего этот феномен также связан с расположенной по границам LPSO-фазой: находясь в коррозионно-стойкой «оболочке» из LPSO-фазы, в процессе коррозии некоторые зерна выкрашиваются из образца, но не растворяются в среде.



**Рис. 4.** Результаты видеомониторинга.  
Красными стрелками показаны места зарождения глубоких коррозионных язв  
**Fig. 4.** The results of video-monitoring.  
Red arrows indicate the nucleation points of the deep corrosion pits

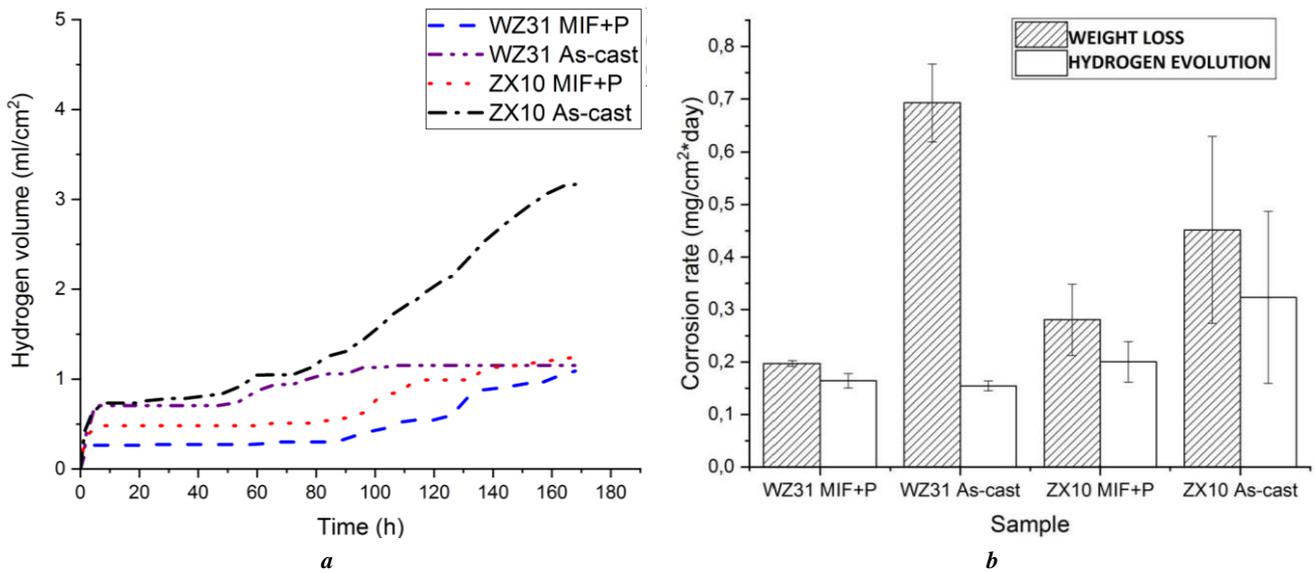


Рис. 5. Графики выхода водорода (а), а также скорости коррозии, рассчитанные по объему водорода и по убыли массы (б)  
 Fig. 5. Hydrogen evolution graphs (a) and the corrosion rates calculated by the hydrogen volume and by weight loss method (b)

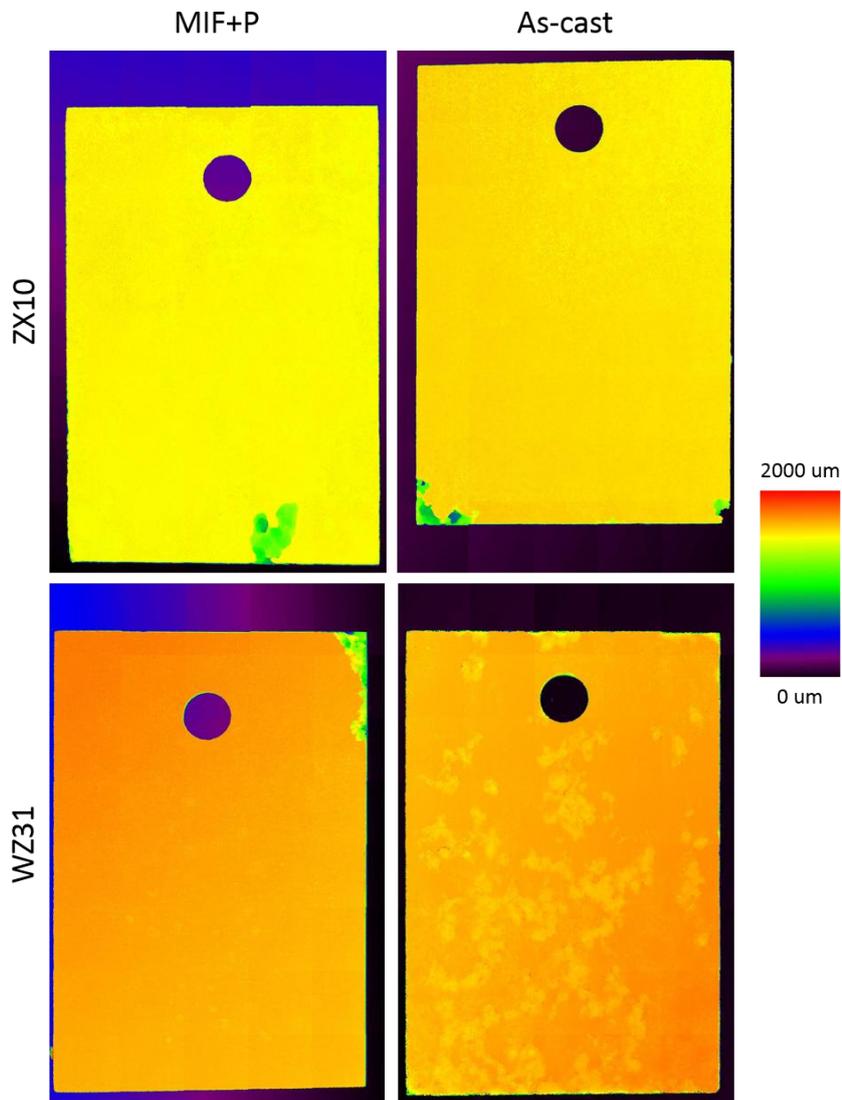


Рис. 6. Карты высот поверхности образцов после коррозионных испытаний  
 Fig. 6. Height maps of the samples' surface after corrosion tests

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для сплава ZX10 размер зерна не оказал влияние на тип коррозии и стадийность коррозионного процесса – в обоих материалах проявлялась ярко выраженная сильно локализованная коррозия, ускоряющаяся на стадии углубления одиночных коррозионных язв. Тем не менее прослеживается влияние размера зерна на количественные показатели коррозии: у литого сплава ее скорость оказалась в 1,5 раза выше, а глубина язв – в 1,5 раза больше.

2. Кардинально противоположную картину демонстрирует сплав WZ31: мелкозернистый материал проявляет приблизительно те же коррозионные свойства, что и ZX10, в то время как крупнозернистый склонен к относительно равномерной коррозии и образованию многочисленных, но неглубоких язв. Вероятнее всего это обусловлено особенностями расположения LPSO-фазы в структуре материала. При этом скорость коррозии, рассчитанная по выходу водорода, для сплава WZ31 в обоих состояниях почти одинакова.

3. Литой WZ31 – единственный материал, для которого показатели скорости коррозии, рассчитанные по выходу водорода и по убыли массы, отличаются в несколько раз. Это означает, что в процессе коррозии существенная часть материала разрушается без выделения водорода. Предположительно, это связано с тем, что крупные зерна, окруженные коррозионностойкой LPSO-фазой, в процессе коррозии отщепляются от образца, не растворяясь при этом в среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng J., Chen Z., Yan Z., Zhang Z., Wang Q., Xue Y. Preparation of ultra-high strength Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy by pre-ageing treatment prior to extrusion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 894. Article number 162490. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.162490](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162490).
- 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. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).
- Li Y., Li M., Hu W., Hodgson P., Wen C. Biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Y alloys for regenerative medicine // *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 654–656. P. 2192–2195. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2192](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2192).
- Gu X.N., Xie X.H., Li N., Zheng Y.F., Qin L. In vitro and in vivo studies on a Mg-Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8. № 6. P. 2360–2374. DOI: [10.1016/j.actbio.2012.02.018](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.02.018).
- Thormann U., Alt V., Heimann L., Gasquere C., Heiss C., Szalay G., Franke J., Schnettler R., Lips K.S. The biocompatibility of degradable magnesium interference screws: An experimental study with sheep // *BioMed Research International*. 2015. Vol. 2015. Article number 943603. DOI: [10.1155/2015/943603](https://doi.org/10.1155/2015/943603).
- 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. № 2. P. 217–222. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-2-217-222](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-217-222).
- Asgari M., Hang R., Wang C., Yu Z., Li Z., Xiao Y. Biodegradable metallicwires in dental and orthopedic applications: A review // *Metals*. 2018. Vol. 8. № 4. Article number 212. DOI: [10.3390/met8040212](https://doi.org/10.3390/met8040212).
- Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L. Biodegradable materials and metallic implants-A review // *Journal of Functional Biomaterials*. 2017. Vol. 8. № 4. Article number 44. DOI: [10.3390/jfb8040044](https://doi.org/10.3390/jfb8040044).
- Antoniac I., Popescu D., Zapciu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 5. Article number 719. DOI: [10.3390/ma12050719](https://doi.org/10.3390/ma12050719).
- Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. In-situ study of the corrosion process of biodegradable magnesium alloys // *Science Vector of Togliatti State University*. 2021. № 2. P. 18–25. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-2-18-25](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-2-18-25).
- Pogorielov M., Husak E., Solodivnik A., Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements // *Interventional Medicine and Applied Science*. 2017. Vol. 9. № 1. P. 27–38. DOI: [10.1556/1646.9.2017.1.04](https://doi.org/10.1556/1646.9.2017.1.04).
- Peron M., Torgersen J., Berto F. Mg and its alloys for biomedical applications: Exploring corrosion and its interplay with mechanical failure // *Metals*. 2017. Vol. 7. № 7. Article number 252. DOI: [10.3390/met7070252](https://doi.org/10.3390/met7070252).
- 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. DOI: [10.1039/c3tb21746a](https://doi.org/10.1039/c3tb21746a).
- Brar H.S., Wong J., Manuel M.V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 7. P. 87–95. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2011.07.018](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.07.018).
- Wang C., Yang H.T., Li X., Zheng Y.F. In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals // *Journal of Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. № 9. P. 909–918. DOI: [10.1016/j.jmst.2016.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.06.003).
- Li K.K., Wang B., Yan B., Lu W. Preparing Ca-P coating on biodegradable magnesium alloy by hydrothermal method: In vitro degradation behavior // *Chinese Science Bulletin*. 2012. Vol. 57. № 18. P. 2319–2322. DOI: [10.1007/s11434-012-5067-5](https://doi.org/10.1007/s11434-012-5067-5).
- Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. № 4. P. 1696–1701. DOI: [10.1016/j.corsci.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001).
- Xin Y., Liu C., Zhang X., Tang A., Tian X., Chu P.K. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids // *Journal of Materials Research*. 2007. Vol. 22. № 7. P. 2004–2011. DOI: [10.1557/jmr.2007.0233](https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0233).
- Merson D., Linderov M., Brilevsky A., Danyuk A., Vinogradov A. Monitoring Dynamic Recrystallisation in Bioresorbable Alloy Mg-1Zn-0.2Ca by Means of an In Situ Acoustic Emission Technique // *Materials*. 2022.

- Vol. 15. № 1. Article number 328. DOI: [10.3390/ma15010328](https://doi.org/10.3390/ma15010328).
20. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Ya.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. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
  21. 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. DOI: [10.1016/j.corsci.2014.07.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.004).
  22. 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. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
  23. Zong X., Zhang J., Liu W., Zhang Y., You Z., Xu C. Corrosion Behaviors of Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys Used in Biomaterials: A Review // *Advanced Engineering Materials*. 2018. Vol. 20. № 7. Article number 1800017. DOI: [10.1002/adem.201800017](https://doi.org/10.1002/adem.201800017).
  24. Horváth K., Drozdenko D., Máthis K., Garcés G., Dobroň P. Characterization of active deformation mechanisms in Mg alloys with LPSO phase // *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 134. № 3. P. 815–819. DOI: [10.12693/APhysPolA.134.815](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.815).
- REFERENCES**
1. Zheng J., Chen Z., Yan Z., Zhang Z., Wang Q., Xue Y. Preparation of ultra-high strength Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy by pre-ageing treatment prior to extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 894, article number 162490. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.162490](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162490).
  2. 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. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).
  3. Li Y., Li M., Hu W., Hodgson P., Wen C. Biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Y alloys for regenerative medicine. *Materials Science Forum*, 2010, vol. 654–656, pp. 2192–2195. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2192](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2192).
  4. Gu X.N., Xie X.H., Li N., Zheng Y.F., Qin L. In vitro and in vivo studies on a Mg-Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal. *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, no. 6, pp. 2360–2374. DOI: [10.1016/j.actbio.2012.02.018](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.02.018).
  5. Thormann U., Alt V., Heimann L., Gasquere C., Heiss C., Szalay G., Franke J., Schnettler R., Lips K.S. The biocompatibility of degradable magnesium interference screws: An experimental study with sheep. *BioMed Research International*, 2015, vol. 2015, article number 943603. DOI: [10.1155/2015/943603](https://doi.org/10.1155/2015/943603).
  6. 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. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-2-217-222](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-217-222).
  7. Asgari M., Hang R., Wang C., Yu Z., Li Z., Xiao Y. Biodegradable metallicwires in dental and orthopedic applications: A review. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 4, article number 212. DOI: [10.3390/met8040212](https://doi.org/10.3390/met8040212).
  8. Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L. Biodegradable materials and metallic implants-A review. *Journal of Functional Biomaterials*, 2017, vol. 8, no. 4, article number 44. DOI: [10.3390/jfb8040044](https://doi.org/10.3390/jfb8040044).
  9. Antoniac I., Popescu D., Zapciu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 5, article number 719. DOI: [10.3390/ma12050719](https://doi.org/10.3390/ma12050719).
  10. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. In-situ study of the corrosion process of biodegradable magnesium alloys. *Science Vector of Togliatti State University*, 2021, no. 2, pp. 18–25. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-2-18-25](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-2-18-25).
  11. Pogorielov M., Husak E., Solodivnik A., Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements. *Interventional Medicine and Applied Science*, 2017, vol. 9, no. 1, pp. 27–38. DOI: [10.1556/1646.9.2017.1.04](https://doi.org/10.1556/1646.9.2017.1.04).
  12. Peron M., Torgersen J., Berto F. Mg and its alloys for biomedical applications: Exploring corrosion and its interplay with mechanical failure. *Metals*, 2017, vol. 7, no. 7, article number 252. DOI: [10.3390/met7070252](https://doi.org/10.3390/met7070252).
  13. 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. DOI: [10.1039/c3tb21746a](https://doi.org/10.1039/c3tb21746a).
  14. Brar H.S., Wong J., Manuel M.V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, vol. 7, pp. 87–95. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2011.07.018](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.07.018).
  15. Wang C., Yang H.T., Li X., Zheng Y.F. In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals. *Journal of Materials Science and Technology*, 2016, vol. 32, no. 9, pp. 909–918. DOI: [10.1016/j.jmst.2016.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.06.003).
  16. Li K.K., Wang B., Yan B., Lu W. Preparing Ca-P coating on biodegradable magnesium alloy by hydrothermal method: In vitro degradation behavior. *Chinese Science Bulletin*, 2012, vol. 57, no. 18, pp. 2319–2322. DOI: [10.1007/s11434-012-5067-5](https://doi.org/10.1007/s11434-012-5067-5).
  17. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701. DOI: [10.1016/j.corsci.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001).
  18. Xin Y., Liu C., Zhang X., Tang G., Tian X., Chu P.K. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, 2007, vol. 22, no. 7, pp. 2004–2011. DOI: [10.1557/jmr.2007.0233](https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0233).
  19. Merson D., Linderov M., Brilevsky A., Danyuk A., Vinogradov A. Monitoring Dynamic Recrystallisation in Bioresorbable Alloy Mg-1Zn-0.2Ca by Means of

- an In Situ Acoustic Emission Technique. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, article number 328. DOI: [10.3390/ma15010328](https://doi.org/10.3390/ma15010328).
20. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Ya.V., Erokhin 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. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
21. 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. DOI: [10.1016/j.corsci.2014.07.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.004).
22. 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. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
23. Zong X., Zhang J., Liu W., Zhang Y., You Z., Xu C. Corrosion Behaviors of Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys Used in Biomaterials: A Review. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 7, article number 1800017. DOI: [10.1002/adem.201800017](https://doi.org/10.1002/adem.201800017).
24. Horváth K., Drozdenko D., Máthi K., Garcés G., Dobroň P. Characterization of active deformation mechanisms in Mg alloys with LPSO phase. *Acta Physica Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 3, pp. 815–819. DOI: [10.12693/APhysPolA.134.815](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.815).

## Structure effect on the kinetics and staging of the corrosion process of biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys

© 2022

**Pavel N. Myagkikh**<sup>\*1</sup>, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Evgeniy D. Merson**<sup>2</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Vitaliy A. Poluyanov**<sup>3</sup>, PhD (Engineering),

junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Dmitry L. Merson**<sup>4</sup>, 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

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

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

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

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

Received 09.04.2022

Accepted 17.06.2022

**Abstract:** Biodegradable magnesium alloys are one of the most promising materials for osteosynthesis surgical implants due to the combination of unique properties: high strength, low weight, Young's modulus close to the bone's one, and low cytotoxicity. The most important performance characteristic is the corrosion rate, which determines the lifetime of an implant. At the moment, the main efforts of the researchers are aimed at finding a material with optimal corrosion properties ensuring the preservation of the operational properties of an implant during the bone healing period. Most of the works on this issue cover the study of the influence of the alloy chemical composition. At the same time, it is widely known that the structure of a material can also have a great effect on corrosion, for example, grain refinement can even change its type. Besides, it is important that the materials with the same quantitative parameters of corrosion can be substantially different in terms of the corrosion process staging. The authors studied the WZ31 and ZX10 magnesium alloys in two states: as-cast (coarse-grained) and after multi-axial isothermal forging and pressing (fine-grained), using the up-to-date in-situ methods that allow monitoring the dynamics of changes in the corrosion rate, as well as the staging of the corrosion damage development on the sample surface. Such methods are the corrosion rate measuring by hydrogen evolution and the sample's surface video-monitoring during the corrosion attack. The authors carried out tests within the conditions similar to the human body conditions, such as temperature, the corrosion environment composition, and pH level. The obtained results show that the type of corrosion of the WZ31 alloy changes with the decrease in the grain size from a relatively uniform to a highly localized corrosion. In contrast, the ZX10 alloy showed a decrease in the corrosion rate with the decreasing grain size, but the corrosion type did not change.

**Keywords:** magnesium alloys; WZ31; ZX10; biodegradable materials; corrosion; staging of corrosion process.

**Acknowledgments:** The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the scientific project No. 20-38-90073. The results of the study of the ZX10 alloy are obtained with the financial support of the Russian Science Foundation within the scientific project No. 21-79-10378.

**For citation:** Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. Structure effect on the kinetics and staging of the corrosion process of biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 2, pp. 63–73. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-63-73.