

Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH

© 2023

Мягких Павел Николаевич^{*1}, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Мерсон Евгений Дмитриевич*², кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Полуянов Виталий Александрович*³, кандидат технических наук,
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,
p.myagkikh@tltsu.ru

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>

Поступила в редакцию 18.05.2023

Принята к публикации 29.05.2023

Аннотация: Магниево-цинковые биорезорбируемые сплавы – перспективный материал для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов. Известно, что магний подвержен электрохимической коррозии за счет гальванического эффекта между матрицей и частицами вторичных фаз и включений. Другим важным фактором является уровень pH. Протекание определенных химических реакций зависит от уровня pH, поэтому можно предположить, что уровень pH коррозионной среды у поверхности материала является фактором, определяющим, какие химические реакции там могут происходить. И наконец, есть сведения, что вариативность кристаллографической ориентации зерен может быть причиной анизотропии коррозионных свойств. Цель работы – выявить влияние электродного потенциала микроструктурных элементов, кристаллографической ориентации зерен и уровня pH приповерхностного объема коррозионного раствора на процесс коррозии. В данном исследовании на образцах сплава ZX10 были размечены участки 2×1,5 мм, для которых составлялись карты распределения кристаллографических ориентаций и химического состава. Для оценки влияния электродного потенциала частиц на участке 90×90 мкм проводилось картирование по методу зонда Кельвина. Далее осуществлялись коррозионные испытания с видеосъемкой поверхности на размеченном участке. Для определения влияния уровня pH варьировалась циркуляция раствора в ячейке. По завершении испытаний детально исследовались продукты коррозии и коррозионные повреждения. Согласно результатам, уровень pH в приповерхностных микрообъемах жидкости оказывает большее влияние, чем электродный потенциал частиц, поскольку провоцирует образование продуктов коррозии иного состава, что приводит к пассивации участков поверхности вокруг частиц. Обнаружены следы нитевидной коррозии двух различных типов. Для нитевидной коррозии была установлена корреляция между направлением ее распространения и кристаллографической ориентацией зерен.

Ключевые слова: магниево-цинковые сплавы; коррозия; ZX10; биорезорбируемые материалы; медицинские имплантаты; электродный потенциал; уровень pH; кристаллография; нитевидная коррозия.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-10041.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 59–76. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-3.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно для изготовления хирургических имплантатов, таких как винты для скрепления костных отломков и пластины для остеосинтеза, используются нержавеющие стали и сплавы на основе титана. По завершении процесса заживления в большинстве случаев такие имплантаты необходимо извлекать. Операция по извлечению имеет целый ряд негативных последствий: риски для здоровья пациента, необходимость в послеоперационной реабилитации, увеличение срока нетру-

доспособности пациента и т. д. Поэтому одним из перспективных направлений в этой области является создание саморастворяющихся (биорезорбируемых) металлических имплантатов. Одним из наиболее подходящих для этого металлов является магний: важная роль в обмене веществ человека и низкая цитотоксичность обеспечивают его хорошую биосовместимость, а близкие к костным тканям механические характеристики гарантируют механическую совместимость [1]. Поскольку растворение металла в теле человека – не что иное, как коррозия, изучение механизмов коррозионных

процессов магниевых сплавов имеет большое значение как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Известны несколько факторов, в значительной мере влияющих на коррозию магниевых сплавов.

Вариативность кристаллографической ориентации зерен может обуславливать анизотропию коррозионных свойств [2], а также склонность к нитевидной коррозии [3]. Однако проведенные на монокристаллах и поликристаллах с крупным зерном эксперименты имеют противоречивые результаты: в работе [3] показано, что базальная плоскость (0001) проявляет наименьшее сопротивление коррозии, при этом в работах [4; 5] указывается, что такая ориентация кристаллитов, наоборот, обеспечивает наибольшую коррозионную стойкость. В случае мелкозернистого поликристалла большое влияние на коррозию оказывает кристаллографическая текстура – явление, часто наблюдающееся после экструзии, прокатки или другой термомеханической обработки магниевых сплавов и заключающееся в преобладании определенной ориентации у большинства кристаллитов полуфабриката. В работе [6] при исследовании анизотропии коррозионных свойств экструдированного магния было выявлено, что плоскость сечения вдоль прутка с преимущественной ориентацией зерен (0001) является значительно более коррозионностойкой, чем плоскость в сечении поперек прутка. Таким образом, влияние кристаллографии может играть важную роль в коррозионных процессах магниевых сплавов.

Не менее важны и частицы вторичных фаз и включений. Магний имеет электродный потенциал $-2,375$ В [7], что существенно ниже, чем у большинства металлов, использующихся в качестве лигатуры в магниевых сплавах. Это обуславливает его склонность к электрохимической коррозии, проявляющейся при взаимодействии в коррозионной среде между двумя металлами с различным потенциалом. Поскольку в результате гальванического эффекта растворяется в первую очередь материал с более отрицательным потенциалом, большинство частиц, являясь положительными по отношению к магнию, уменьшают коррозионную стойкость материала тем, что провоцируют интенсивное растворение магниевой матрицы.

Говоря о частицах с более отрицательным, чем у магния, электронным потенциалом, следует помнить о нескольких факторах. Во-первых, как показано в работе [8], фазы с более отрицательным по сравнению с матрицей потенциалом могут образовывать продукты коррозии, которые, напротив, играют роль катода. Во-вторых, необходимо принимать во внимание изменение электродных потенциалов матрицы и вторичной фазы под действием легирующих элементов, находящихся в виде твердого раствора. Известно, что многие элементы, например цинк и серебро [7], повышают потенциал магниевой матрицы при образовании твердого раствора. Растворение таких элементов во вторичных фазах, например в интерметаллиде Mg_2Ca , который имеет более отрицательный электродный потенциал, чем магний, приводит к смещению их потенциала в область более положительных значений. В работе [9] указано, что при превышении концентрации цинка значения $1,07$ % фаза Mg_2Ca становится более положительной, чем матрица. И наконец, нужно учитывать тот факт, что растворение даже более отрицательной,

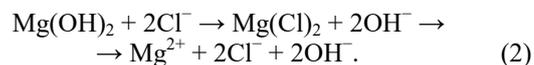
чем матрица, частицы будет изменять уровень pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности образца.

Первичная реакция магния в средах, имитирующих жидкости человеческого организма, таких как физиологический раствор $0,9$ % NaCl, раствор Рингера, раствор Хэнкса и др., выглядит следующим образом:

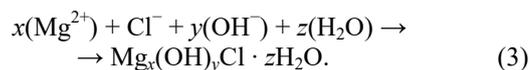


Получаемый в процессе реакции гидроксид магния является слабым малорастворимым основанием и выполняет две функции: в некоторой степени пассивирует поверхность материала и путем диссоциации на катион магния и анион гидроксогруппы повышает уровень pH. Согласно [8] фаза Mg_2Ca реагирует с водой по подобной реакции с образованием гидроксида магния и гидроксида кальция, который является сильным основанием. Из этого следует, что коррозия частиц таких вторичных фаз, как Mg_2Ca , способна приводить к существенному локальному повышению уровня pH. Опираясь на диаграммы Пурбе для чистого магния в воде, представленные в [10; 11], можно сделать вывод, что в условиях определенного электродного потенциала поверхности и уровня pH стабильными могут быть различные соединения: оксид, гидрид, гидроксид магния, а также сам магний, т. е. в зависимости от электродного потенциала и уровня pH термодинамически выгодно протекание строго определенных реакций. Это значит, что изменение уровня pH может в значительной мере влиять на тип продуктов коррозии, формирующихся при реакции с водой.

В растворах, содержащих хлорид-ионы, реакция, описанная формулой (1), может иметь продолжение в виде реакции аниона хлора с гидроксидом:



Как видно из уравнения реакции, хлор способствует разрушению гидроксида магния, играющего роль слабой пассивирующей пленки, а затем образовавшийся хорошо растворимый хлорид магния может диссоциировать в воде на ионы магния и хлора. Однако ввиду воздействия различных факторов, таких как концентрация некоторых ионов в растворе, могут протекать более сложные реакции, например описанная в [8] реакция с образованием оксихлоридов:



Детальная информация о формировании различных оксихлоридов в водных растворах при 23 °C представлена в работе [12]. Авторы указывают, что образуются в основном два типа оксихлоридов: $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (сокращенно $5 \cdot 1 \cdot 8$) и $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (сокращенно $3 \cdot 1 \cdot 8$), отмечая, что данные соединения существенно различаются: $5 \cdot 1 \cdot 8$ формируется быстрее, а $3 \cdot 1 \cdot 8$ склонна к реакции с углекислотой и карбонат-ионами с образованием хлоркарбоната. Условия формирования соединений также отличаются друг от друга и зависят от концентрации ионов хлора и уровня pH.

Из всего этого можно сделать следующий вывод: электродный потенциал определяет, что будет разрушаться в первую очередь – частица вторичных фаз и включений или матрица, а уровень pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности металла влияет на то, какие химические реакции будут идти. Однако неясно, какой из этих факторов имеет большее значение, тем более на фоне кристаллографического эффекта матрицы. Определение влияния всех трех факторов важно для понимания механизма протекания коррозионных процессов и, следовательно, прогнозирования коррозионных свойств материалов и эффективности режимов термической и термомеханической обработки.

Цель работы – изучение влияния кристаллографической ориентации зерен, частиц вторичных фаз, а также уровня pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности образца на процесс коррозии биорезорбируемого сплава ZX10.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования был выбран биорезорбируемый литой сплав ZX10 системы Mg–Zn–Ca. Данный сплав имеет хорошие показатели цитотоксичности [13], высокие прочностные свойства [14] и относительно низкую скорость коррозии [1; 14]. Точный химический состав был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES.

Образцы представляли собой прямоугольные пластины 30×15×1 мм, шлифованные на наждачной бумаге #2500. После шлифовки в середине правой половины одной из поверхностей образца штихелем с твердосплавным наконечником размечался участок 2×1,5 мм для прецизионного исследования. Затем поверхность с размеченным участком полировалась на безводных алмазных суспензиях с размером абразива последовательно 3, 1 и 0,25 мкм. После этого размеченный участок подвергался ионной полировке в установке Hitachi IM4000Plus. Обработка осуществлялась в пучке ионизированного аргона под углом 5° к поверхности образца в течение 35 мин при ускоряющем напряжении 3,2 кВ. С размеченного участка снимали карту распределения кристаллографических ориентаций в колонне сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SIGMA с использованием модуля EDAX для анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). В колонне СЭМ также осуществлялось картирование с определением элементного состава на поверхности размеченного участка с применением энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). На поверхности размеченного участка образца, предназначенного для выявления роли электродного потенциала (далее этот образец обозначен как EP), выбиралась область 90×90 мкм с несколькими частицами, и в этой области проводилась съемка карты распределения электродного потенциала по методу зонда Кельвина с применением атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver NEXT. Далее все образцы подвергались коррозионным испытаниям.

Испытания включали в себя выдержку образца в течение 24 ч в растворе Рингера состава 8,36 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,15 г CaCl₂ на 1000 мл воды. Объем коррозионной ячейки составлял 5 л. Образец крепился вертикально

в силиконовом зажиме таким образом, чтобы зажим был как можно дальше от размеченного участка. Для отслеживания коррозионных процессов на размеченную штихелем область направлялась камера по аналогии с нашей предыдущей работой [15]. Вideonаблюдение во время коррозионных испытаний является *in situ* методом, который позволяет отследить стадийность появления коррозионных повреждений и динамику их развития. Данный метод хорошо зарекомендовал себя при изучении зависимости направления распространения нитевидной коррозии от кристаллографической ориентации зерна [16]. При испытании образца, предназначенного для определения влияния pH (далее промаркирован PH), осуществлялась циркуляция коррозионной среды с использованием перистальтического насоса. Трубка, по которой коррозионный раствор при помощи насоса поступал в коррозионную ячейку, направлялась непосредственно на размеченный участок снизу, так что поток был ориентирован по диагонали из нижнего правого угла размеченного участка по касательной к поверхности образца. Таким образом, коррозионная среда у поверхности образца, уровень pH которой мог быть повышен вследствие протекания коррозионных процессов, смывалась потоком раствора.

После завершения испытаний образцы извлекались, сушились в форвакууме при комнатной температуре в течение 2 ч, а затем загружались в СЭМ для составления карты распределения химических элементов в продуктах коррозии. Затем продукты коррозии удалялись погружением на 1 мин в водный раствор 20 % CrO₃+1 % AgNO₃ по аналогии с работой [17]. При удалении продуктов коррозии использовалась ультразвуковая ванна «Сапфир». После удаления продуктов коррозии оценивались глубина и морфология коррозионных повреждений при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Olympus Lext OLS4000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 1 приведен химический состав сплава ZX10.

На рис. 1 представлена карта распределения кристаллографических ориентаций, а также частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца EP. На рис. 2 представлены карты распределения электродного потенциала и химических элементов в области, помеченной прямоугольником на рис. 1. Область содержит 3 крупные частицы с различным химическим составом и электродным потенциалом. Частицы № 1 и 3 явно окислены, предположительно из-за контакта с воздухом.

На рис. 3 приведена раскадровка видеосъемки коррозионных испытаний образца EP. Расположение коррозионных очагов хорошо коррелирует с картами распределения химических элементов на рис. 1. Структура видна только в течение первых 2 ч эксперимента, после чего границы зерен становятся практически незаметны. За 12 ч вокруг всех наблюдаемых частиц на размеченном участке формируются характерные белесые зоны вследствие образования продуктов коррозии. Зависимости протекания коррозионных процессов от ориентации зерен не наблюдается. После 12 ч испытаний в углу размеченного участка появляются следы нитевидной коррозии (помечены красной стрелкой), однако их последующего роста не происходит.

Таблица 1. Химический состав сплава ZX10, вес. %
Table 1. Chemical composition of the ZX10 alloy, % wt.

Mg	Zn	Zr	Ca	Fe	Mn	Si	Al	Cu
Основа	0,84	0,03	0,17	<0,004	0,007	0,008	0,01	<0,001

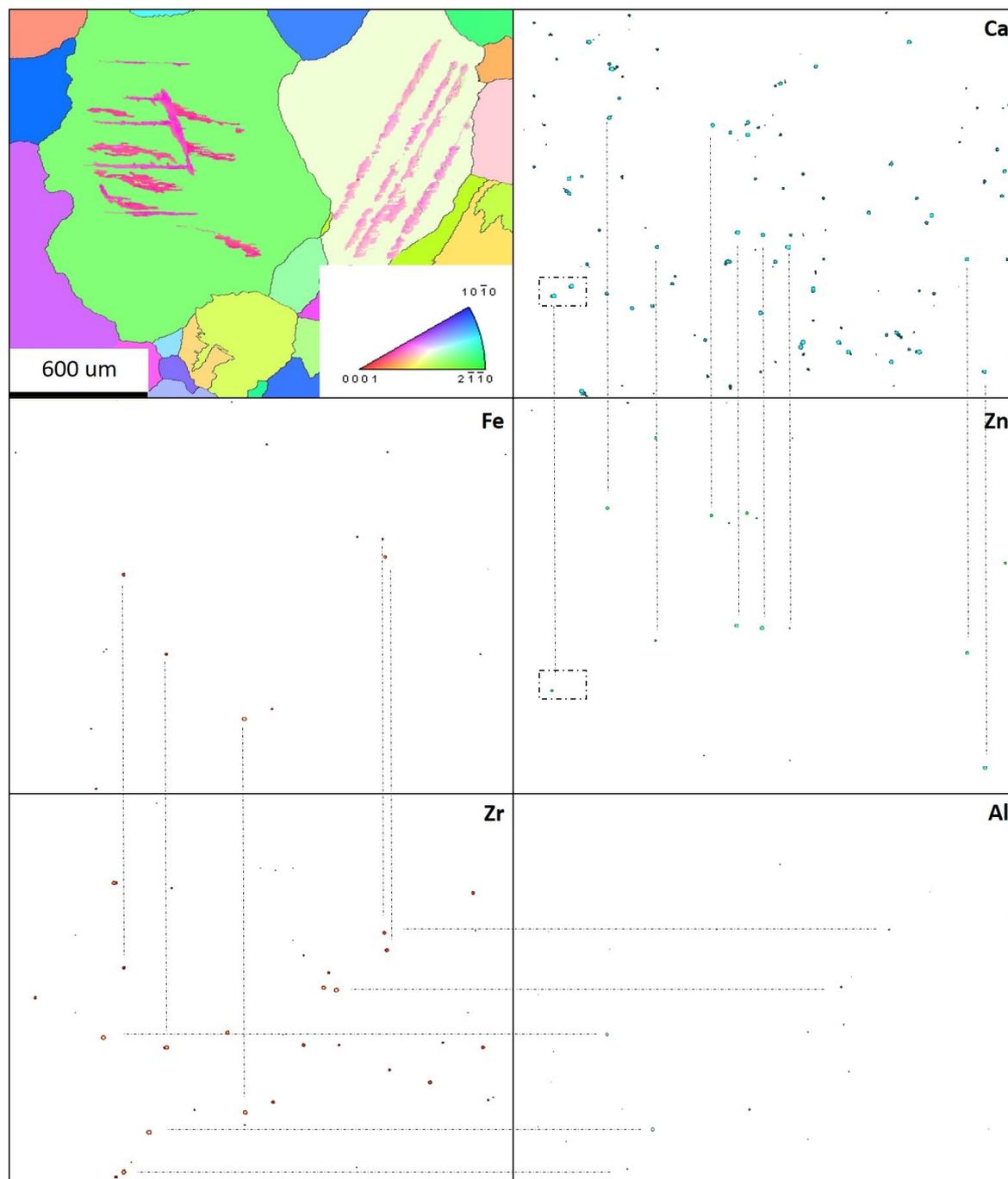


Рис. 1. Карта кристаллографических ориентаций зерен и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца для выявления роли электродного потенциала (EP).

Линиями соединены одни и те же частицы на картах разных элементов

Fig. 1. IPF-map and mapping of the particles of secondary phases and inclusions on the marked surface of EP-sample (the lines connect the same particles on the maps of different elements)

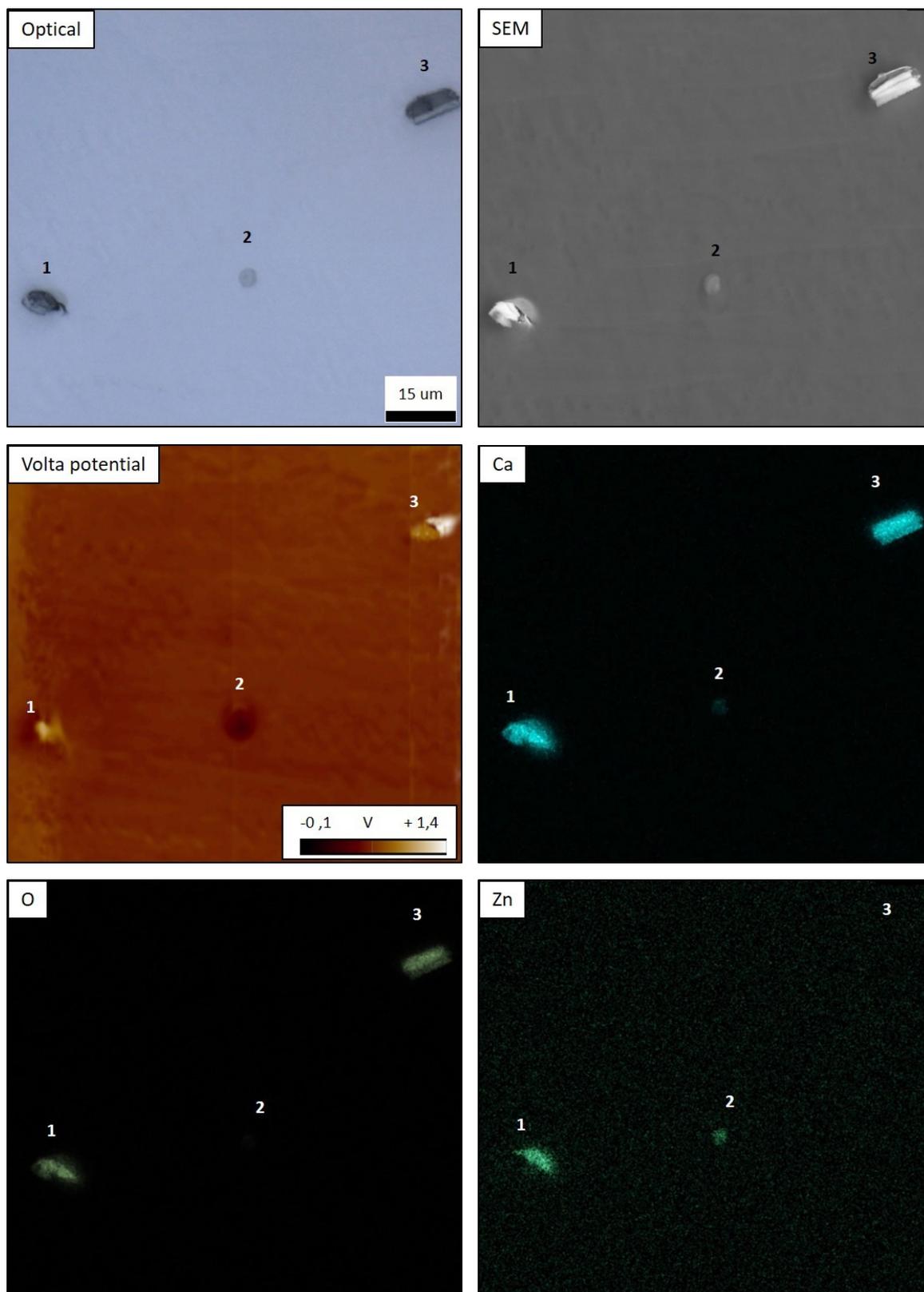


Рис. 2. Карта распределения электродного потенциала (по методу зонда Кельвина), а также химический состав частиц в прямоугольной области, выделенной на картах распределения цинка и кальция на рис. 1

Fig. 2. Volta potential map (by Kelvin probe method) and chemical composition of the particles in the rectangular area highlighted on the maps of zinc and calcium distribution in Fig. 1

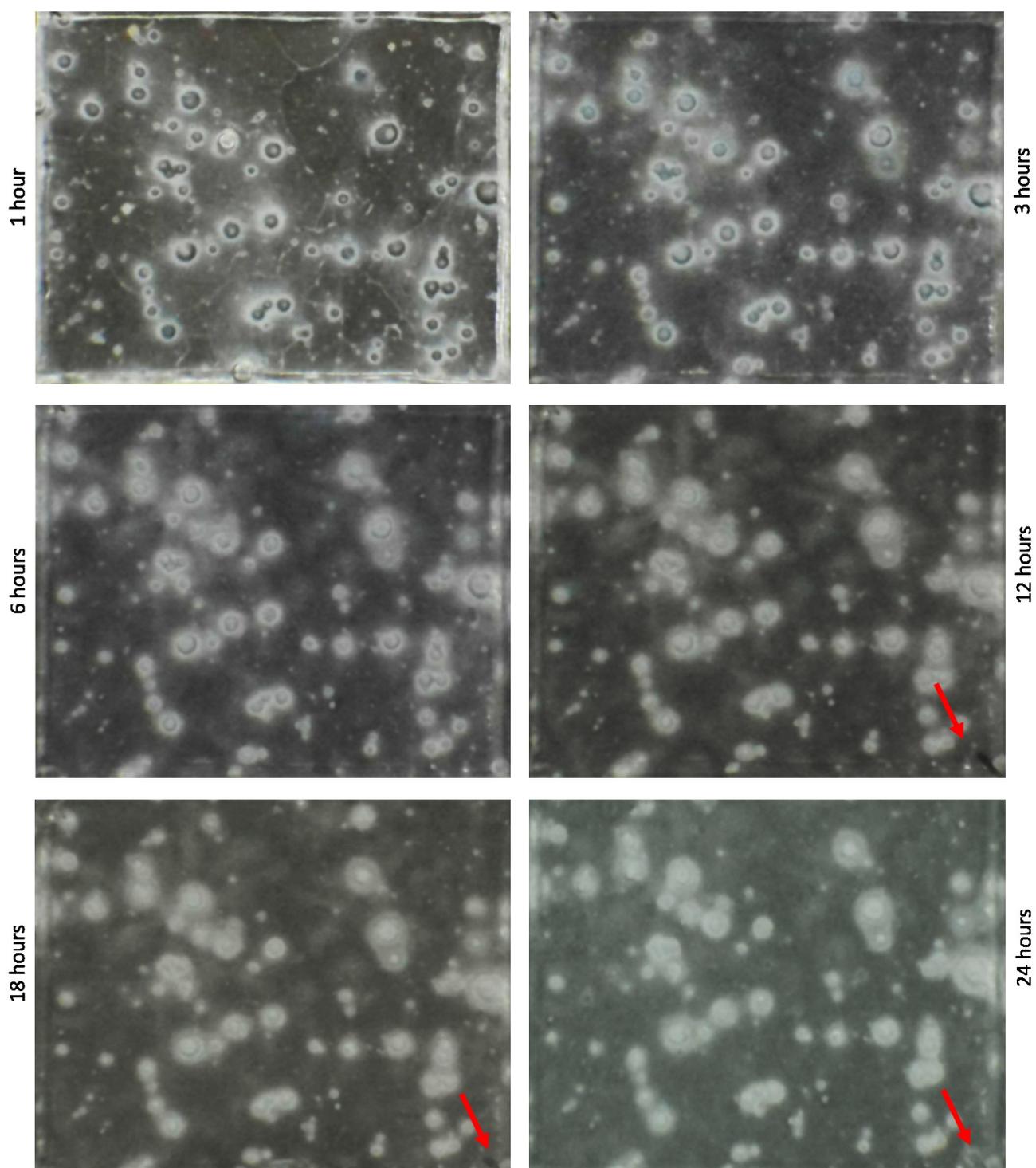


Рис. 3. Результаты видеосъемки на размеченном участке образца для выявления роли электродного потенциала (EP) во время коррозионных испытаний.

Красными стрелками показана нитевидная коррозия

Fig. 3. Video-monitoring results of the EP-sample marked surface during the corrosion test.

Red arrows indicate filiform corrosion

На рис. 4 приведена карта кристаллографических ориентаций и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца РН.

На рис. 5 показана раскадровка видеосъемки коррозионных испытаний образца РН. С самого начала испытания и вплоть до его завершения хорошо видна структура, образец в течение всех 24 ч остается блестящим и не покрывается плотным слоем продуктов коррозии, коррозионные очаги хорошо видны, однако вокруг них не образуется широких зон, покрытых продуктами коррозии. После 23 ч

испытания становятся видны следы нитевидной коррозии. Следует отметить, что, как и в случае с образцом ЕР, изначально нитевидная коррозия распространяется по царапинам, которыми был размечен исследуемый участок. В обоих случаях нитевидная коррозия распространяется со скоростью десятки и даже сотни микрон в минуту.

На рис. 6 приведены изображения размеченных участков обоих образцов до удаления продуктов коррозии, а также карта высот, снятая при помощи КЛСМ после того, как продукты коррозии были удалены.

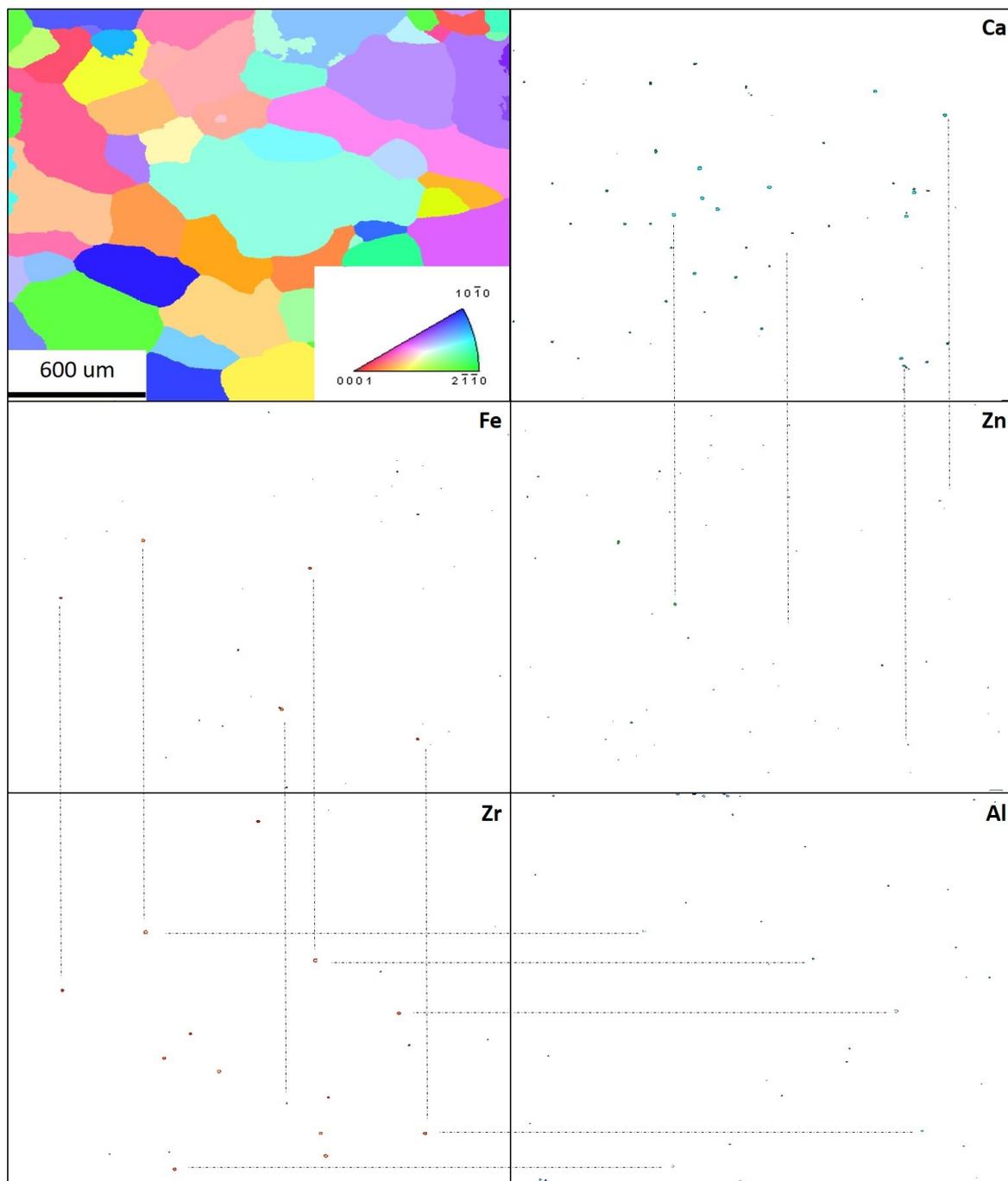


Рис. 4. Карта кристаллографических ориентаций зерен и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца для определения влияния pH (РН)
Fig. 4. IPF-map and mapping of the particles of secondary phases and inclusions on the marked surface of the pH-sample

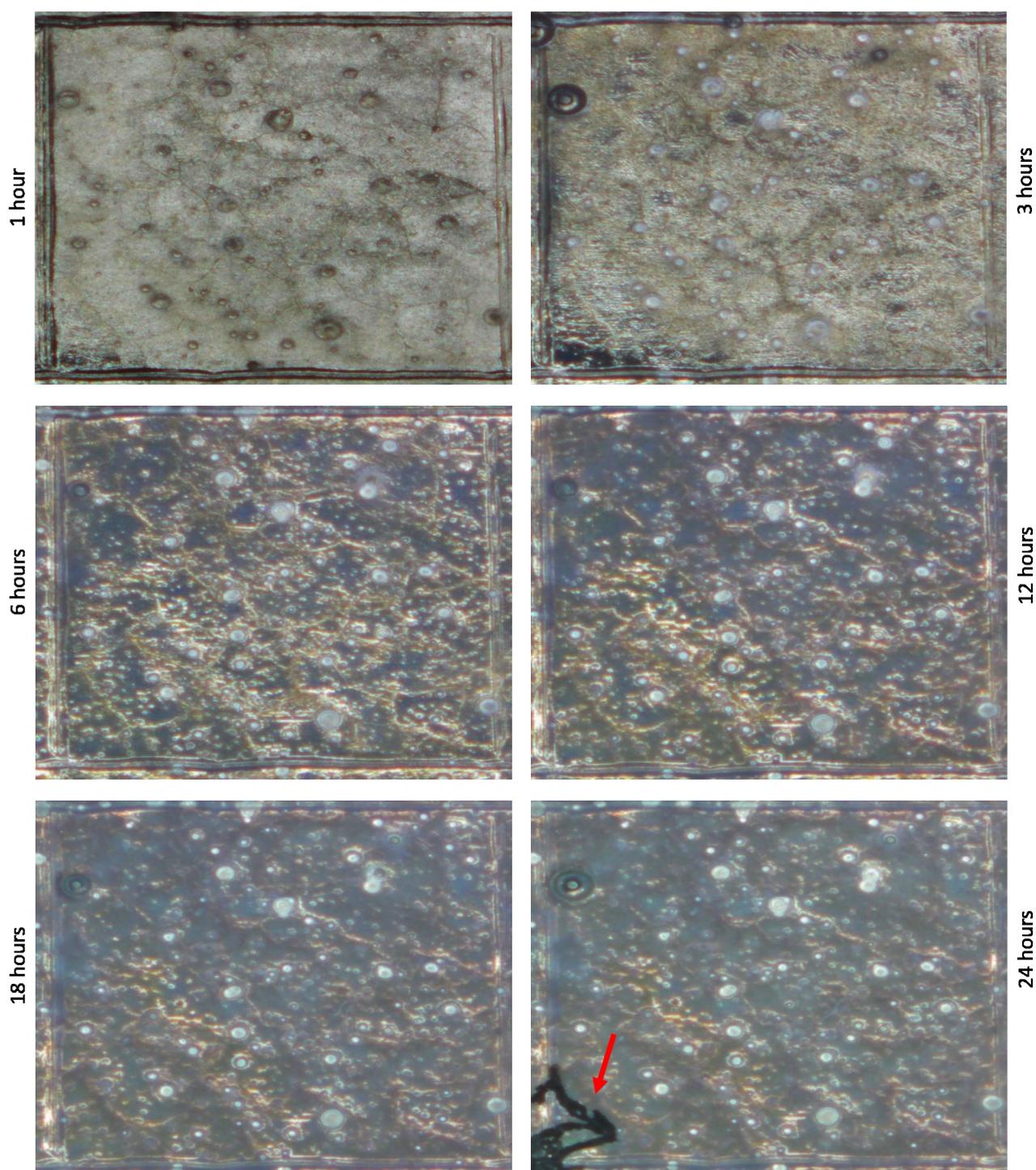


Рис. 5. Результаты видеосъемки на размеченном участке образца для определения влияния pH (PH) во время коррозионных испытаний. Красной стрелкой показана нитевидная коррозия
Fig. 5. The results of video-monitoring of the marked surface of the pH-sample during corrosion test. Red arrow indicates filiform corrosion

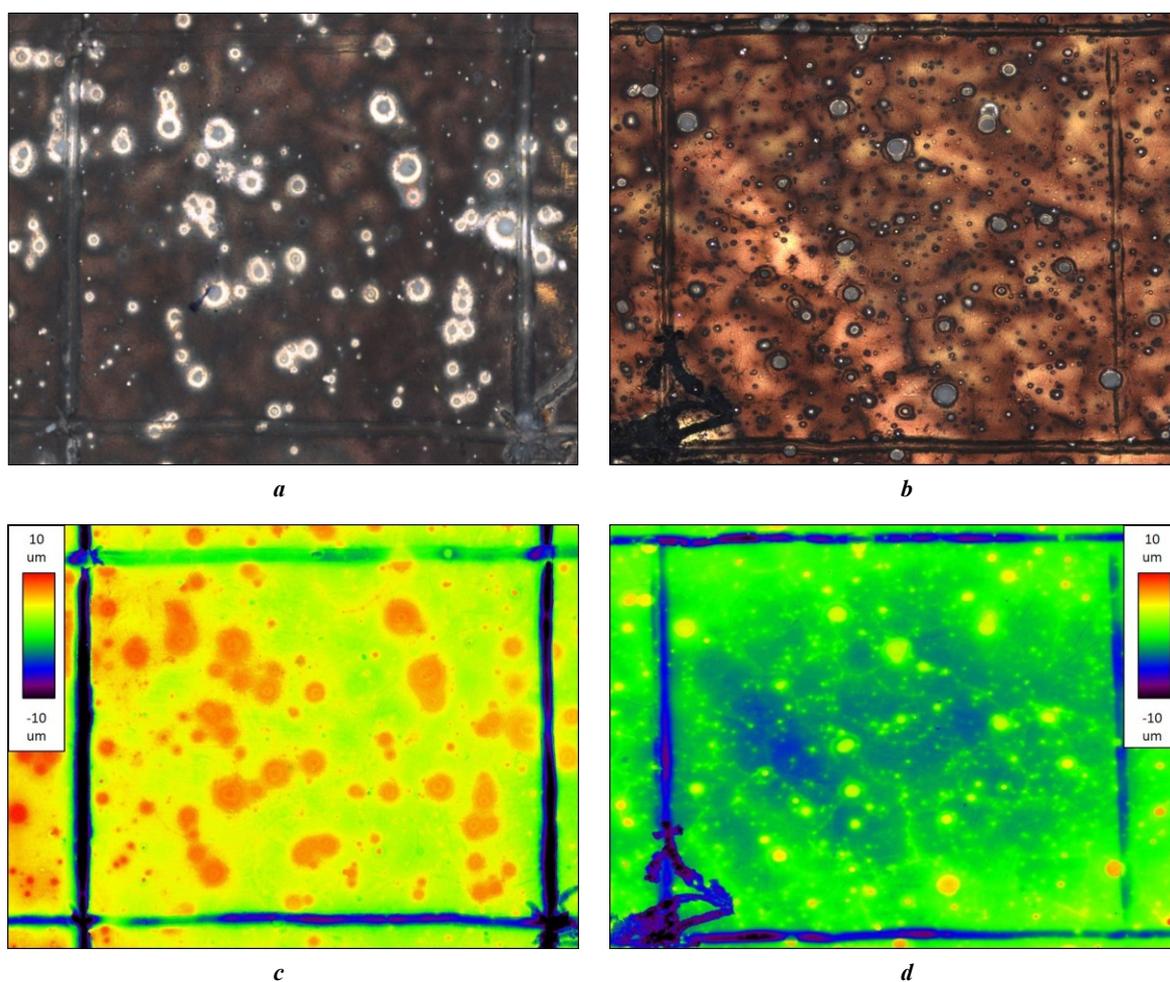


Рис. 6. Изображения размеченных участков образцов для выявления роли электродного потенциала (EP) (a, c) и для определения влияния pH (PH) (b, d):

a, b – до удаления продуктов коррозии (оптическая микроскопия);

c, d – после удаления продуктов коррозии (карта высот, полученная при помощи КЛСМ)

Fig. 6. Images of marked areas of samples to reveal the role of the electrode potential (EP) (a, c) and to determine the pH (PH) effect (b, d):

a, b – before the removal of corrosion products (optical microscopy);

c, d – after the removal of corrosion products (height map obtained using CLSM)

По карте высот можно оценить глубину повреждений от нитевидной коррозии, она составляет 10–15 мкм.

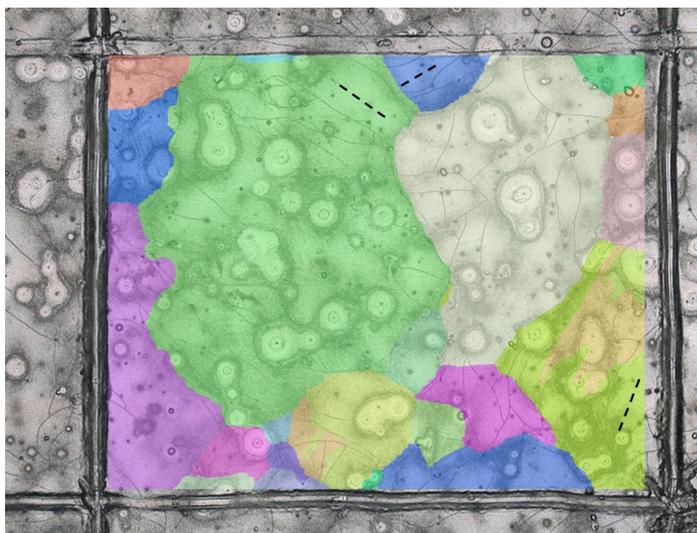
Ни рис. 7 показана поверхность размеченных участков обоих образцов с наложенной поверх нее картой распределения кристаллографических ориентаций. Видно, что для обоих образцов характерно присутствие нитевидной коррозии двух типов. Помимо поврежденный первого типа, показанного красными стрелками на рис. 3 и 5, после снятия продуктов коррозии становятся видны повреждения второго типа, имеющие вид тонкой сетки и особенно хорошо заметные на образце PH.

На рис. 8 представлены карты распределения хлора и кислорода в продуктах коррозии. Для образца EP характерно образование вокруг очагов коррозии (т. е. частиц вторичных фаз и включений) зон, существенно обедненных этими элементами. Это подтверждает основанное на полученных картах высот утверждение, что коррозия в этих местах практически не идет. В продуктах коррозии достаточно много цинка, как представлен-

ного в виде включений, так и равномерно распределенного по поверхности. Кальций и цирконий присутствуют преимущественно в виде включений, концентрация обоих элементов в продуктах коррозии менее 0,1 %.

Совершенно иначе выглядит картина для образца PH (рис. 9). Вокруг коррозионных очагов нет никаких обедненных кислородом зон, этот элемент распределен равномерно по всей поверхности. Хлор распределен в основном точечно, причем большая его часть сосредоточена в месте повреждений от нитевидной коррозии первого типа. Для кальция и углерода сохраняются те же закономерности, что и у образца EP, но циркония и цинка в продуктах коррозии образца PH во много раз больше, чем не только в продуктах коррозии образца EP, но и в принципе в материале. Вероятно, при растворении магния эти коррозионностойкие элементы остаются в продуктах коррозии.

На рис. 10 представлены карты высот и распределения химических элементов в продуктах коррозии



a



b

Рис. 7. Изображения размеченных участков образцов для выявления роли электродного потенциала (EP) (a) и для определения влияния pH (PH) (b) после удаления продуктов коррозии.

На оптическое изображение наложена карта распределения кристаллографических ориентаций.

Пунктирными линиями показано основное направление нитевидной коррозии второго типа

Fig. 7. Images of marked areas of the samples to reveal the role of the electrode potential (EP) (a) and to determine the pH (PH) effect (b) after the removal of corrosion products.

A map of the distribution of crystallographic orientations is superimposed on the optical image.

The dotted lines show the main direction of second type filiform corrosion

на участке, показанном на рис. 2. На карте высот и картах распределения кислорода и хлора не видно никаких отличий между частицами. В районе частиц № 1 и 3 заметны их остатки в виде следов кальция.

На рис. 11 и 12 приведены результаты детального исследования повреждения от нитевидной коррозии первого типа на образце PH. Коррозия распространялась направленно, в конечных точках распространения и местах смены его направления находится большое количество хлора, хотя на остальной площади поражения нитевидной коррозией хлор не наблюдается. Из рис. 11 b видно, что данный тип коррозии сильно зависит от кристаллографической ориентации зерна и поэтому меняет направление своего распространения при

переходе из одного зерна в другое. Корреляции между расположением большего количества хлора и наиболее глубокими повреждениями не наблюдается. Была выявлена интересная сотовая морфология стенок канала распространения нитевидной коррозии, которая представлена на рис. 12 e, 12 f. Морфология имеет вид прямоугольных сот, ориентированных поперек направления распространения коррозии. Фрагмент на рис. 12 f располагается на границе двух зерен с различной ориентацией. Видно, что вместе с направлением распространения в этом месте практически на 90° меняется и ориентация сот. Данный снимок также позволяет оценить ширину каналов нитевидной коррозии второго типа, которая составляет около 1 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 видно, что кальций в частицах часто соседствует с цинком (показано пунктирными линиями), причем цинка в этих вторичных фазах явно больше. В микроструктуре присутствует довольно много частиц, содержащих в себе кальций, но не содержащих цинк. По всей видимости, это частицы фазы Mg_2Ca . Цирконий соседствует с железом и алюминием, с которыми, как известно, способен образовывать интерметаллиды [18]. В случае железа за счет перехода в интерметаллид Fe_2Zr снижается его негативное влияние на коррозионные свойства [19]. Для образца РН отмечаются те же особенности распределения частиц вторичных фаз и включений различного состава, что и для образца ЕР.

На рис. 6 четко прослеживается, что вокруг включений на поверхности образца ЕР образуется широкая округлая зона, которая, судя по карте высот, подвергается наименьшим коррозионным повреждениям. Для образца РН характерно возвышение в непосредственной близости к частице; больших округлых зон, как на образце ЕР, не наблюдается.

Для обоих образцов заметно присутствие двух типов нитевидной коррозии. Повреждения первого типа характеризуются широким каналом, возникающим в царапинах, разрастающимся в одном направлении, которое, судя по рис. 7 и 11, имеет зависимость от ориентации зерна. Повреждения второго типа очень тонкие, покрывающие весь размеченный участок мелкой сеткой.

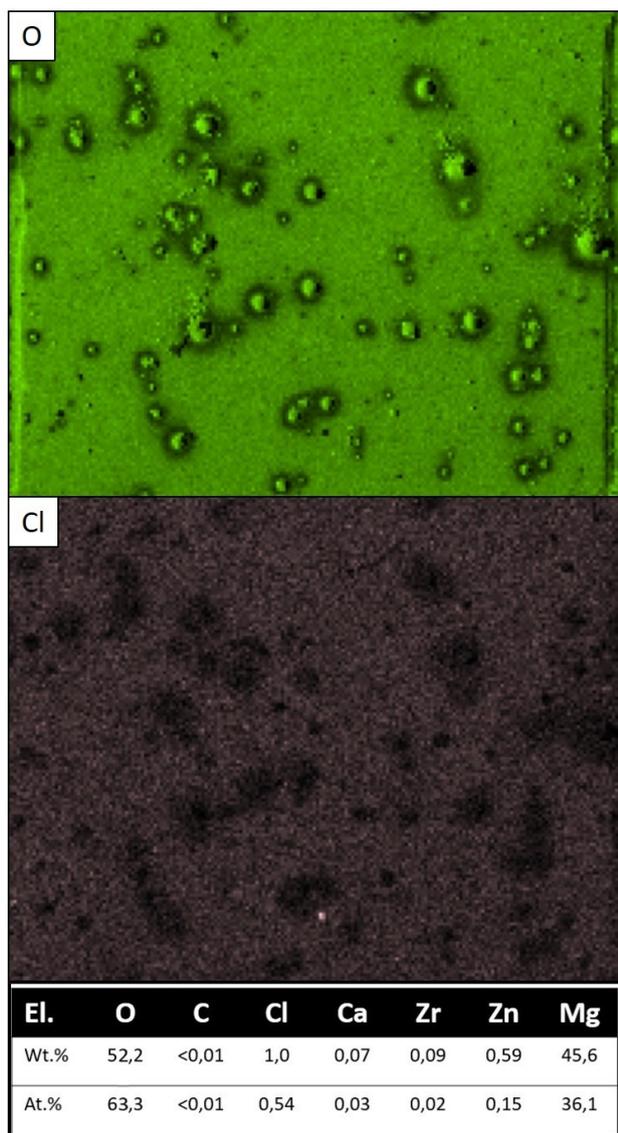


Рис. 8. Химический состав и распределение хлора и кислорода в продуктах коррозии размеченного участка образца для выявления роли электродного потенциала (EP)
Fig. 8. Chemical composition and mapping of chlorine and oxygen in corrosion products on the marked surface of the EP-sample

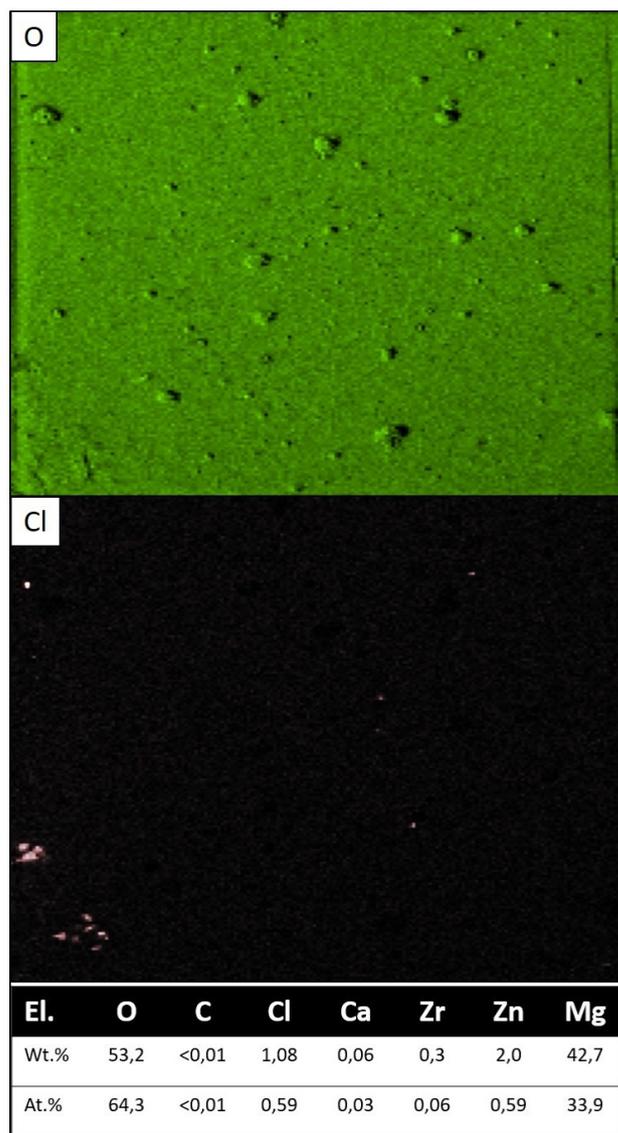


Рис. 9. Химический состав и распределение хлора и кислорода в продуктах коррозии размеченного участка образца для определения влияния pH (PH)
Fig. 9. Chemical composition and mapping of chlorine and oxygen in corrosion products on the marked surface of the pH-sample

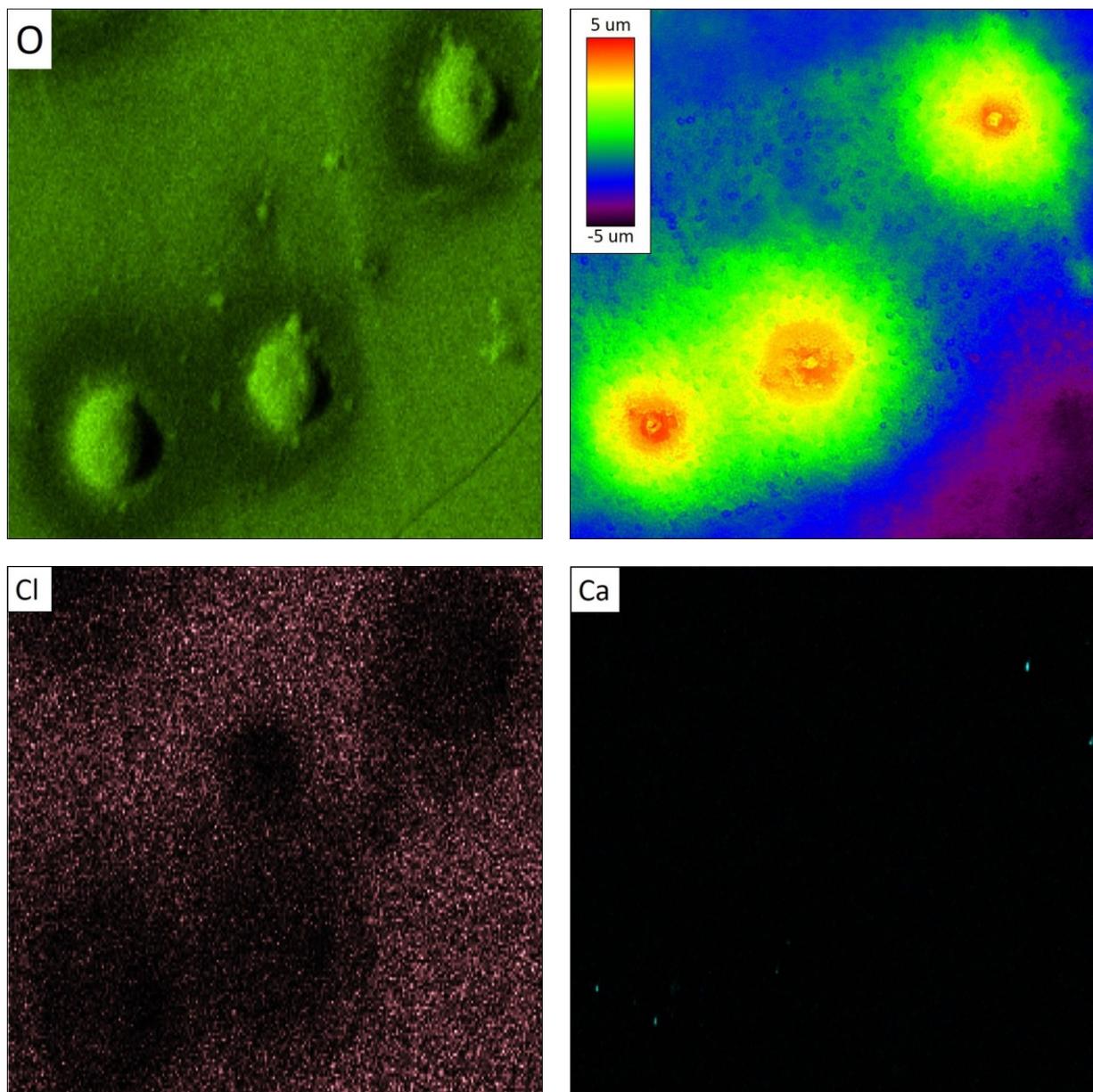


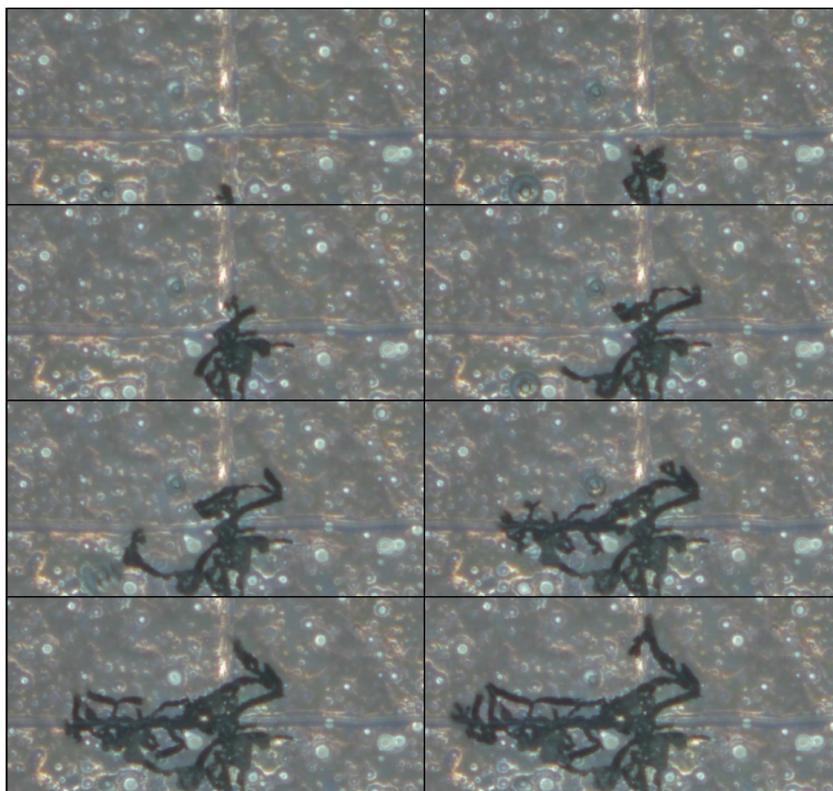
Рис. 10. Карта высот (после удаления продуктов коррозии) и распределение химических элементов в продуктах коррозии участка, представленного на рис. 2

Fig. 10. Height map (after the removal of the corrosion products) and chemical elements mapping in the corrosion products on the area shown in Fig. 2

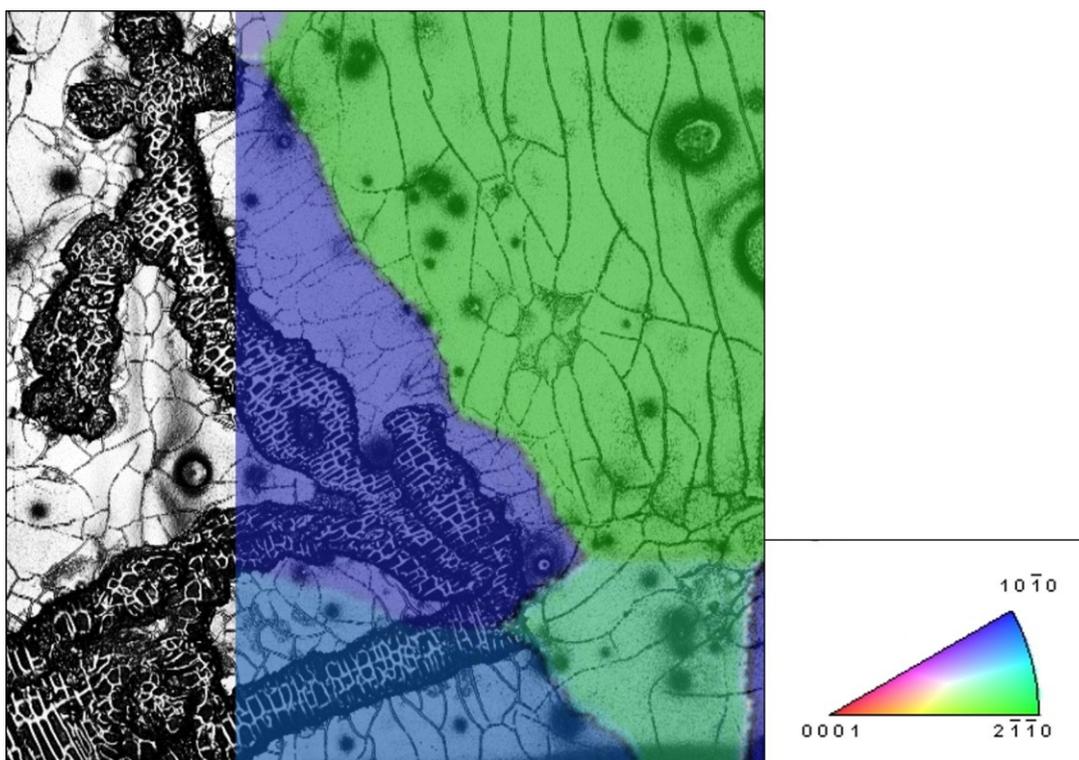
Первоначально возникла гипотеза, что эти повреждения связаны с растрескиванием корки продуктов коррозии и попаданием коррозионной среды под пассивирующий слой, однако сопоставление с картой ориентаций зерен явно указывает на зависимость направления распространения нитевидной коррозии от кристаллографической ориентации, тогда как при растрескивании продуктов коррозии направления должны были бы быть хаотичные. Интересен тот факт, что у образца РН повреждений такого типа существенно больше и их корреляция с кристаллографией прослеживается существенно лучше, чем у образца ЕР. На образце РН также заметно, что на зернах с ориентацией, близкой к (0001), отсутствует преобладающее направление у следов ни-

тевидной коррозии, тогда как на зернах отличных ориентаций они, как правило, параллельны друг другу. Однако с учетом малой выборки данное наблюдение нуждается в уточнении.

Продукты коррозии у обоих образцов состоят преимущественно из гидроксида магния. Концентрация хлора во много раз ниже, чем концентрация кислорода. Скорее всего, это следствие хорошей растворимости хлорида магния. Углерода в продуктах коррозии очень мало, и расположен он исключительно локально, иногда соседствуя с кальцием. Очевидно, это следствие протекания в этих местах реакции брусита $Mg(OH)_2$ и гидроксида кальция с углекислым газом из воздуха, в результате которой образуется карбонат магния [9; 19] и карбонат кальция.



a



b

Рис. 11. Изображение нитевидной коррозии первого типа образца для определения влияния pH (PH):
a – раскадровка, снятая во время коррозионных испытаний (период между кадрами – 4 мин), показывающая скорость и направление распространения коррозии;
b – оптическое изображение с наложенной на него картой кристаллографических ориентаций
Fig. 11. Image of first type filiform corrosion of the sample to determine the pH (PH) influence:
a – shooting sheet taken during corrosion tests (the period between frames is 4 minutes) showing the corrosion propagation speed and direction; *b* – optical image with IPF-map imposed on it

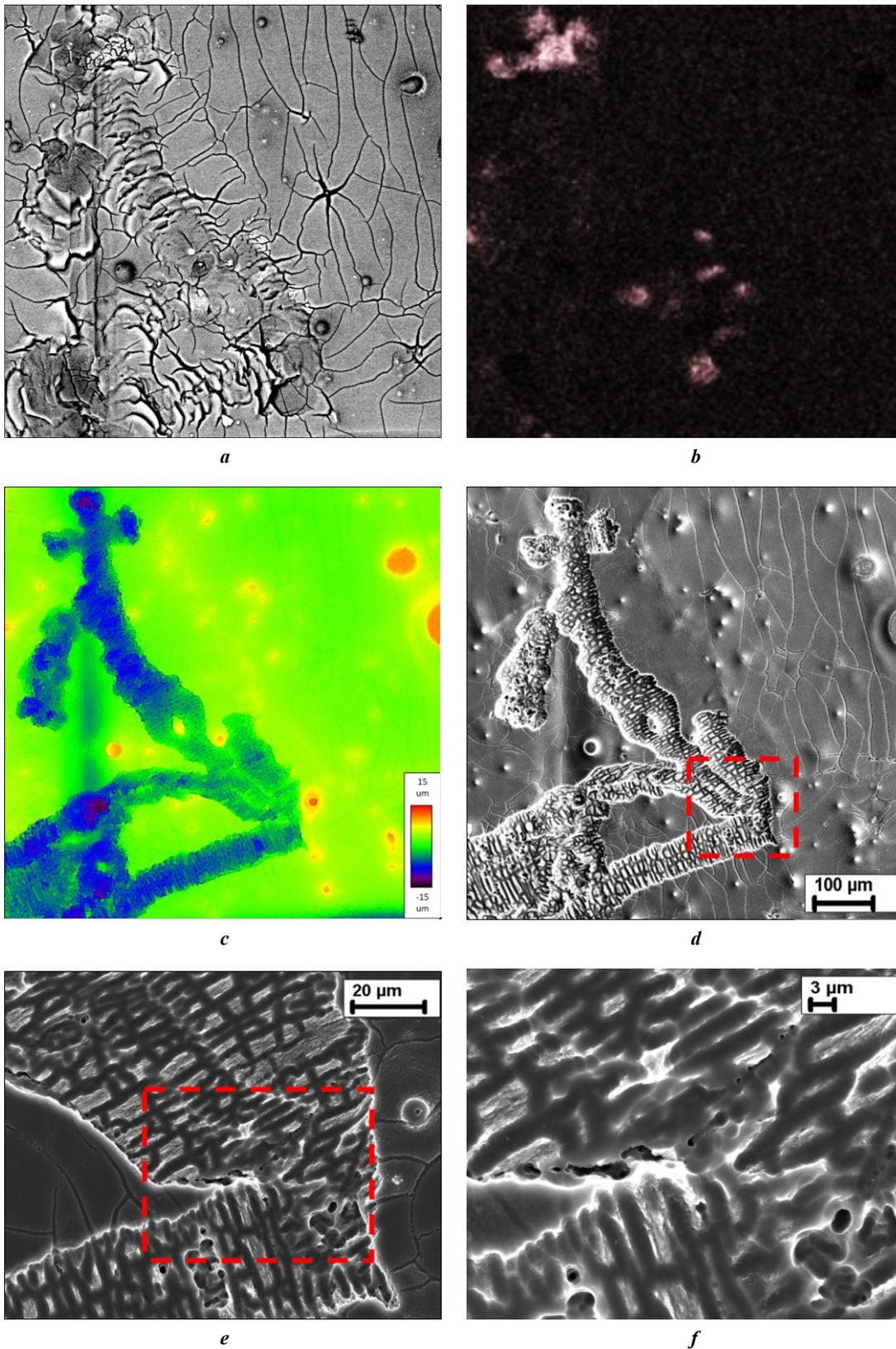


Рис. 12. Изображения нитевидной коррозии первого типа образца для определения влияния pH (PH):

a – СЭМ-снимок (bse-детектор) до удаления продуктов коррозии;

b – распределение хлора в продуктах коррозии; **c** – карта высот после удаления продуктов коррозии;

d – СЭМ-снимок; **e** – фрагмент, выделенный пунктирной линией на рис. 12 d;

f – фрагмент, выделенный пунктирной линией на рис. 12 e

Fig. 12. Images of the first type filiform corrosion of the sample to determine the pH (PH) influence:

a – SEM image (bse-detector) before the removal of corrosion products; **b** – chlorine distribution in corrosion products;

c – height map after the removal of corrosion products; **d** – SEM-image; **e** – a fragment highlighted with a dotted line in Fig. 12 d;

f – a fragment highlighted with a dotted line in Fig. 12 e

Сопоставив распределение химических элементов и карты высот, можно заметить, что вокруг частиц включений и вторичных фаз образца EP образуется большая округлая зона с довольно четкой границей, коррозионные повреждения которой значительно меньше, чем окружающего материала. Можно с уверенностью говорить, что эта зона отображает расстояние, на котором частица оказывает значительное влияние на коррозионные процессы, и это расстояние на порядок больше размера самой частицы. Данная зона включает в себя: небольшой центр – это сама частица и материал в непосредственной близости к ней; ближний ореол – широкая округлая зона, имеющая четкую внешнюю границу в виде небольшого возвышения; дальний ореол – еще более широкая округлая область между ближним ореолом и «внешним» материалом, на который не влияют процессы, вызванные частицей в центре. Наиболее хорошо все три составляющих зоны влияния частицы на процесс коррозии видны на рис. 6 и 10.

Содержание хлора в продуктах коррозии во всей зоне во много раз меньше, чем в продуктах коррозии в других местах. Из этого следует вывод: реакция, описанная уравнением (2), в этой зоне не протекает. Это также объясняет меньшую повреждаемость зоны: хлор не разрушает пассивирующую пленку продуктов коррозии. Содержание кислорода в продуктах коррозии в этой зоне показывает ее неоднородность: в центре и ближнем ореоле оно приблизительно такое же, как и в продуктах коррозии окружающего материала, однако в дальнем ореоле концентрация кислорода в продуктах коррозии резко падает. В то же время карты высот на рис. 6 и 9 показывают, что коррозионные повреждения в дальнем ореоле присутствуют, и они глубже, чем в ближнем. Если центр – главный коррозионный очаг, то логично предположить, что уровень pH в приповерхностных микрообъемах коррозионной среды будет возрастать по мере приближения к нему. Из диаграммы Пурбе, приведенной в [10], следует, что при электродном потенциале от $-2,1$ до $-2,7$ В и высоком уровне pH стабильными состояниями в электрохимической системе Mg–H₂O являются гидрид и гидроксид магния. Таким образом, можно предположить, что в центре и ближнем ореоле, как и на поверхности «внешнего» материала, идет реакция с образованием брусита, описанная уравнением (1), однако в отличие от внешнего материала получаемый гидроксид магния является стабильным и не взаимодействует с хлором, ввиду чего его пассивирующие свойства улучшаются. В дальнем ореоле основным продуктом коррозии, предположительно, является не гидроксид, а гидрид магния, что могло бы объяснить очень низкую концентрацию кислорода в продуктах коррозии в этом месте. Вне зоны влияния частицы на коррозионные процессы сначала выполняется реакция, описанная уравнением (1), а затем – уравнением (2), таким образом, там происходит равномерное и непрерывное растворение матрицы.

В случае образца PH эта зона значительно меньше и ограничена всего десятком микрон вокруг частицы, что видно на рис. 6 и 9. Дальнего ореола не наблюдается – вся поверхность образца PH равномерно покрыта продуктами коррозии, содержащими равное количество кислорода. Хлор в продуктах коррозии распределен равномерно, исключая несколько точек его повышен-

ной концентрации, в первую очередь в местах повреждений, вызванных нитевидной коррозией первого типа. Карта высот показывает морфологию коррозионных повреждений, не коррелирующую ни с кристаллографией, ни с составом продуктов коррозии, и потому вероятнее всего обусловленную траекторией потока, омывающего поверхность образца. Частицы и небольшая площадь поверхности вокруг них на этой карте также показаны как более высокие и, соответственно, менее поврежденные участки. Это может свидетельствовать о том, что на небольшом расстоянии от частицы пассивирующий эффект проявляется даже в таких условиях. Любопытно, что морфология коррозионных повреждений вне размеченного участка, на который был направлен поток жидкости, такая же, как и у образца EP.

Из рис. 2 и 10 видно, что электродный потенциал частицы не оказал никакого влияния на конечный результат процесса коррозии. Это легко объясняется тем, что образование выше обсуждаемой зоны обусловлено уровнем pH, который повышается как при интенсивной коррозии матричного металла, вследствие контакта с более электроположительными фазами, так и при растворении электроотрицательных фаз, вследствие контакта с более положительной матрицей. Следует заметить, что для длительных испытаний разница все же может проявиться, поскольку более отрицательные, чем магний, фазы растворяются сами, а значит, время их действия ограничено периодом растворения – в отличие от более благородных фаз, электрохимический эффект от которых будет сохраняться, пока они не обрасут плотной коркой продуктов коррозии или попросту не выпадут с поврежденной коррозией поверхности.

На поверхности обоих образцов были замечены следы нитевидной коррозии двух типов. Первый тип характеризуется широким (десятки микрон) каналом, высокой (до сотни микрон в минуту) скоростью распространения, а также тем, что канал зарождается в местах царапин, которыми были размечены исследуемые участки. Дополнительное исследование показало, что в царапинах отсутствуют загрязнения в виде частиц железа, которые могли попасть туда со штихеля, химический состав в них абсолютно такой же, как у окружающего материала, за исключением аномального содержания кислорода. Это свидетельствует о том, что деформированный материал царапин значительно активнее, чем окружающий, и способен очень быстро окисляться даже при контакте с воздухом. Второй тип нитевидной коррозии характеризуется тонкими (1–2 мкм) множественными каналами по всей поверхности образца. О местах ее зарождения и скорости распространения на данный момент сказать ничего нельзя, поскольку из-за продуктов коррозии столь тонкие повреждения неразличимы на кадрах видеосъемки. Оба типа нитевидной коррозии лучше проявляются на образце PH и оба тесно связаны с кристаллографией. Первый тип меняет направление распространения в зависимости от кристаллографической ориентации зерна, что хорошо видно на рис. 11 б. Направление повреждений второго типа также зависит от кристаллографии, что видно на рис. 7 б.

Распространение нитевидной коррозии первого типа протекает следующим образом: впереди движется

«коррозионный фронт» – очаг коррозии неизвестного происхождения, в котором, судя по карте распределения химических элементов в продуктах коррозии, присутствует очень высокая концентрация хлора. «Фронт» распространяется как по царапинам, так и по основному материалу, меняя направление движения в зависимости от кристаллографической ориентации зерен. Позади «фронта» остается глубокий округлый канал, имеющий морфологию поверхности в виде прямоугольных сот размером в несколько микрон, ориентированных перпендикулярно основному направлению канала. В продуктах коррозии, расположенных в канале, хлора столько же, сколько и в продуктах коррозии основного материала, исключая отдельные точки, где происходила смена направления движения нитевидной коррозии. В рамках данного исследования сложно судить о природе этого явления. Исходя из того, что хлор практически не остается в местах повреждения, можно предположить, что фронт представляет собой движущийся очаг, в котором с большой скоростью протекает образование хлорсодержащих соединений магния и их практически мгновенный распад на ионы, способные участвовать в реакции заново, однако из имеющихся сведений неясно, каких именно. Вероятно, это можно выяснить, применив методики, позволяющие определять не элементный, а фазовый состав продуктов коррозии, например инфракрасную Фурье-спектроскопию.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При коррозии в неперемешиваемом растворе вокруг коррозионных очагов, представляющих собой частицы включений и вторичных фаз, образуется широкая (во много раз больше самой частицы) зона, отображающая область, в которой коррозионные процессы зависят от частицы. Повреждения от коррозии в этой зоне намного меньше, чем у остального материала. Данная зона включает в себя центр, ближний ореол и дальний ореол. Эти составляющие имеют четкую границу между собой и с окружающим материалом, проявляющуюся как в разнице по глубине повреждений, так и в различном составе продуктов коррозии. Последнее означает, что на поверхности составляющих этой зоны протекают разные химические реакции, что обусловлено разницей в уровне рН.

2. Электродный потенциал частицы не оказывает видимого влияния на формирование вышеупомянутой зоны, что, вероятно, также связано с более сильным влиянием уровня рН.

3. При омывании образца потоком жидкости, удаляющим с поверхности коррозионную среду с повышенным содержанием рН, размер округлой зоны вокруг частицы во много раз меньше по сравнению со случаем, когда образец находится в нециркулирующем растворе.

4. Обнаружено два типа нитевидной коррозии: первый тип формирует повреждение в виде канала шириной в несколько десятков микрон, второй тип – шириной в 1–2 мкм. Развитие и того и другого типа происходит в соответствии с кристаллографической ориентацией зерен. Коррозия первого типа зарождается в царапинах, металл в которых более подвержен окислению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.P., Ibrahim M., Yang K. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review // *Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials*. 2018. Vol. 87. P. 68–79. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2018.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022).
- Vinogradov A., Merson E., Myagkikh P., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 3. Article number 1324. DOI: [10.3390/ma16031324](https://doi.org/10.3390/ma16031324).
- McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals // *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2005. Vol. 40. № 4. P. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
- Shin K.S., Bian M.Z., Nam N.D. Effects of crystallographic orientation on corrosion behavior of magnesium single crystals // *JOM*. 2012. Vol. 64. № 6. P. 664–670. DOI: [10.1007/s11837-012-0334-0](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0334-0).
- Liu M., Qiu D., Zhao M.-C., Song G., Atrens A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium // *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 58. № 5. P. 421–424. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2007.10.027](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.027).
- Bahl S., Suwas S., Chatterjee K. The control of crystallographic texture in the use of magnesium as a resorbable biomaterial // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. № 99. P. 55677–55684. DOI: [10.1039/c4ra08484e](https://doi.org/10.1039/c4ra08484e).
- Ma Y., Wang D., Li H., Yuan F., Yang C., Zhang J. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel quaternary biodegradable extruded Mg-1Zn-0.2Ca-xAg alloys // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7. № 1. Article number 015414. DOI: [10.1088/2053-1591/ab6a52](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a52).
- Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.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).
- Thekkepat K., Han J.-S., Choi J.-W., Lee S.-Ch., Yoon E.S., Li G., Seok H.-H., Kim Y.-Ch., Kim J.-H., Cha P.-R. Computational design of Mg alloys with minimal galvanic corrosion // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 7. P. 1972–1980. DOI: [10.1016/j.jma.2021.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.019).
- Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys // *Corrosion of Magnesium Alloys*. 2011. P. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
- Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance // *Materials*. 2012. Vol. 5. № 1. P. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
- Urwongse L., Sorrell C.A. The System MgO-MgCl₂-H₂O at 23°C // *Journal of American Ceramic Society*. 1980. Vol. 63. № 9-10. P. 501–504. DOI: [10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X](https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X).
- 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).

14. 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).
15. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Влияние структуры на кинетику и стабильность процесса коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31 // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 2. P. 63–73. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-63-73](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-63-73).
16. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2005. Vol. 40. № 4. P. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
17. Zhang X., Wang Z., Yuan G., Xue Y. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloys by double extrusion // *Materials Science and Engineering: B*. 2012. Vol. 177. № 13. P. 1113–1119. DOI: [10.1016/j.mseb.2012.05.020](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.020).
18. 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).
19. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., Shen L., Peng S., Shuai C. Mg bone implant: Features, developments and perspectives // *Materials and Design*. 2020. Vol. 185. Article number 108259. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108259](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259).
20. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 89. P. 92–193. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011).
1. Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.P., Ibrahim M., Yang K. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. *Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials*, 2018, vol. 87, pp. 68–79. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2018.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022).
2. Vinogradov A., Merson E., Myagkikh P., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 3, article number 1324. DOI: [10.3390/ma16031324](https://doi.org/10.3390/ma16031324).
3. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2005, vol. 40, no. 4, pp. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
4. Shin K.S., Bian M.Z., Nam N.D. Effects of crystallographic orientation on corrosion behavior of magnesium single crystals. *JOM*, 2012, vol. 64, no. 6, pp. 664–670. DOI: [10.1007/s11837-012-0334-0](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0334-0).
5. Liu M., Qiu D., Zhao M.-C., Song G., Atrens A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium. *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, no. 5, pp. 421–424. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2007.10.027](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.027).
6. Bahl S., Suwas S., Chatterjee K. The control of crystallographic texture in the use of magnesium as a resorbable biomaterial. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, no. 99, pp. 55677–55684. DOI: [10.1039/c4ra08484e](https://doi.org/10.1039/c4ra08484e).
7. Ma Y., Wang D., Li H., Yuan F., Yang C., Zhang J. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel quaternary biodegradable extruded Mg-1Zn-0.2Ca-xAg alloys. *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, no. 1, article number 015414. DOI: [10.1088/2053-1591/ab6a52](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a52).
8. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.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).
9. Thekkepat K., Han J.-S., Choi J.-W., Lee S.-Ch., Yoon E.S., Li G., Seok H.-H., Kim Y.-Ch., Kim J.-H., Cha P.-R. Computational design of Mg alloys with minimal galvanic corrosion. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 7, pp. 1972–1980. DOI: [10.1016/j.jma.2021.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.019).
10. Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. *Corrosion of Magnesium Alloys*, 2011, pp. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
11. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
12. Urwongse L., Sorrell C.A. The System MgO-MgCl₂-H₂O at 23°C. *Journal of American Ceramic Society*, 1980, vol. 63, no. 9-10, pp. 501–504. DOI: [10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X](https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X).
13. 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).
14. 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).
15. 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](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-63-73).
16. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2005, vol. 40, no. 4, pp. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
17. Zhang X., Wang Z., Yuan G., Xue Y. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloys by double extrusion. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, vol. 177,

REFERENCES

- no. 13, pp. 1113–1119. DOI: [10.1016/j.mseb.2012.05.020](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.020).
18. 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).
19. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., Shen L., Peng S., Shuai C. Mg bone implant: Features, developments and perspectives. *Materials and Design*, 2020, vol. 185, article number 108259. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108259](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259).
20. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 2017, vol. 89, pp. 92–193. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011).

The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level

© 2023

Pavel N. Myagkikh*¹, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

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

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Vitaly A. Poluyanov³, PhD (Engineering),

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,
p.myagkikh@tlttsu.ru

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>

Received 18.05.2023

Accepted 29.05.2023

Abstract: Magnesium biodegradable alloys are a promising material for self-dissolving surgical implants. Magnesium is known to be sensitive to electrochemical corrosion due to the galvanic effect between the matrix and particles of secondary phases and inclusions. Another important factor is the pH level. The behavior of certain chemical reactions depends on the pH level, so one can assume that the pH level of a corrosive medium at the material surface is a factor determining what chemical reactions can occur there. Finally, there is evidence that variability of the crystallographic orientation of the grains may be a cause of anisotropy of corrosion properties. The purpose of this work is to reveal the influence of the electrode potential of the microstructural elements, the crystallographic orientation of the grains, and the pH level of the near-surface volume of the corrosion solution on the corrosion process. In the study, sections of 2×1.5 mm were marked on the ZX10 alloy samples, for which maps of the distribution of crystallographic orientations and chemical composition were drawn. To assess the influence of the electrode potential of the particles, the authors carried out a Kelvin probe mapping in the 90×90 μm area. Next, corrosion tests were carried out with video filming of the surface on the marked area. To determine the pH level influence, the solution circulation in the cell was varied. Upon completion of the tests, corrosion products and corrosion damage were examined in detail. According to the results, the pH level in the liquid near-surface micro-volumes has a greater influence than the electrode potential of the particles as it provokes the formation of corrosion products of a different composition, which leads to passivation of the surface areas around the particles. The authors identified two different types of filiform corrosion. For filiform corrosion, a correlation between the corrosion direction and the crystallographic orientation of the grains was established.

Keywords: magnesium alloys; corrosion; ZX10; biodegradable materials; medical implants; electrode potential; pH level; crystallography; filiform corrosion.

Acknowledgments: The research was financially supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-23-10041.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 59–76. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-2-64-3](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-3).