

## Электрохимическое взаимодействие между биорезорбируемыми магниевыми сплавами ZX10 и WZ31 и медицинским титановым сплавом Ti6Al4V

*Мягих Павел Николаевич*<sup>\*1</sup>, кандидат технических наук, 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

*Бегун Марина Эдуардовна*, студент, техник НИИ прогрессивных технологий  
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: p.myagkikh@tltsu.ru

<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 08.05.2024

Пересмотрена 09.10.2024

Принята к публикации 07.11.2024

**Аннотация:** Сплавы на основе магния являются современным материалом для изготовления биорезорбируемых (саморастворяющихся) хирургических имплантатов. Магний – металл с наиболее отрицательным из всех конструкционных материалов электродным потенциалом  $-2,37$  В. Это означает, что близкое расположение имплантатов из магниевых и, например, титановых сплавов будет приводить к возникновению гальванического эффекта и ускоренной электрохимической коррозии магния. Однако неизвестно, как влияет соотношение площадей изделий из титана и магния на проявление этого эффекта. Данная работа посвящена этому вопросу. В приведенном исследовании цилиндрические образцы биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31 располагались в физиологическом растворе Рингера на расстоянии 3 см от образца из сплава медицинского назначения Ti6Al4V такой же формы и размера. Во время испытания поддерживалась температура коррозионной среды  $37$  °С. Серия экспериментов включала в себя коррозионные испытания длительностью трое суток с участием одного, двух или четырех магниевых образцов, таким образом, соотношение площадей титанового и магниевых сплавов составляло 1:1, 1:2 и 1:4. Выявлено, что для обоих магниевых сплавов при увеличении соотношения площадей эффект от электрохимического воздействия значительно снижается, что выражено в уменьшении скорости коррозии. В то же время влияние присутствия Ti6Al4V на скорость коррозии для сплава WZ31 существенно слабее, чем для ZX10, что объясняется наличием в сплаве LPSO-фазы, а также более легированной и, соответственно, имеющей более положительный электродный потенциал матрицей.

**Ключевые слова:** хирургические имплантаты; электрохимическая коррозия; биорезорбируемые материалы; магниевые сплавы; ZX10; WZ31; титановые сплавы; Ti6Al4V; медицинские материалы; скорость коррозии; электродный потенциал.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-10041 (<https://rscf.ru/project/23-23-10041/>), проект № 23-19-00636 (<https://rscf.ru/project/23-19-00636/>).

**Для цитирования:** Мягих П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Бегун М.Э. Электрохимическое взаимодействие между биорезорбируемыми магниевыми сплавами ZX10 и WZ31 и медицинским титановым сплавом Ti6Al4V // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 4. С. 63–71. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-4-70-6.

### ВВЕДЕНИЕ

Идея саморастворяющегося хирургического имплантата для остеосинтеза давно находится под пристальным вниманием ученых и медицинских компаний. Такие имплантаты не нуждаются в операции по их извлечению, которая является серьезным стрессом для организма пациента. Одним из наиболее простых решений является использование биорезорбируемых полимеров, таких как

полилактид, полидопамин, поликапролактон и т. д. Действительно, эти материалы довольно дешевы и просты в обработке. В то же время прочностные свойства полимеров не идут ни в какое сравнение с металлами. Попытки решить проблему, например путем создания полимерно-металлического композита [1], продолжают, однако значимые успехи на данный момент не достигнуты. Аналогичные проблемы наблюдаются и для биорезорбируемой

керамики, которая к тому же значительно более хрупкая. Из металлических материалов в качестве основы для биорезорбируемых сплавов рассматриваются железо, цинк и магний [2], некоторые исследователи рассматривают в качестве биорезорбируемого материала вольфрам [3; 4] и металлические стекла на основе кальция, цинка и стронция [5]. Магниево-титановые сплавы уже используются для коммерческого изготовления медицинских саморастворяющихся изделий, кроме того, модуль Юнга магния из представленных элементов наиболее близок к костному, что также является важным фактором, поскольку имплантат из такого материала способен упруго деформироваться согласованно с костью.

Условия эксплуатации имплантата из магниевого сплава напрямую могут влиять на его характеристики, такие как скорость коррозии. Например, в непосредственной близости от места установки медицинского изделия из магниевого сплава может быть уже установлен титановый имплантат. Известно, что из-за самого низкого среди всех конструкционных материалов электродного потенциала магний в присутствии других металлов склонен к электрохимической коррозии [6; 7] ввиду образования гальванопары между более отрицательным магнием и более положительным металлом. В работе [8] при помощи атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина были получены доказательства того, что в некоторых случаях даже появляющиеся на поверхности магниевого сплава продукты его коррозии могут иметь более положительный потенциал и способны образовывать с магниевой матрицей гальванопару. В работе [9], где исследовались магниевые сплавы, легированные серебром, продемонстрировано, что при добавлении серебра коррозионные свойства сначала улучшаются, а затем стойкость к коррозии резко падает. Авторы связывают это с разницей электродного потенциала между матрицей и выделяющимися по достижении предела растворимости лигатуры частицами интерметаллидов. Однако, помимо электродного потенциала, существует еще целый ряд факторов, оказывающих влияние на электрохимическую коррозию. Наиболее важный из них – расстояние, на котором гальванический эффект между магнием и другим металлом будет оказывать значительное влияние на скорость коррозии.

В работе [10] магниевый винт был установлен непосредственно в титановую пластину (т. е. имел с ней прямой контакт), закрепленную, помимо него, титановыми винтами. По результатам экспериментов, в т. ч. тестов *in vivo* на кроликах, авторы отмечают, что магниевый винт способствовал образованию укрупненной костной мозоли и ускорению ее минерализации в сравнении с контрольной группой, где для крепления титановой пластины применялись только титановые винты. В то же время на приведенных в работе рентгеновских снимках уже через 3 недели после операции магниевый винт практически не заметен. Это указывает на то, что всего за 21 день он практически полностью растворился под действием агрессивной среды живого организма и электрохимического взаимодействия с титановой пластиной и винтами. Очевидно, интенсивное растворение винта ускорило формирование костной мозоли за счет обогащения тканей магнием, но в то же время следует отметить, что сам винт растворился слишком быстро. В схеме, предложенной авторами, где основ-

ную нагрузку несут несколько титановых винтов, такая скорость растворения допустима, но если говорить о чисто магниевых имплантатах, выполняющих свои функции самостоятельно, то на основании данной работы можно сделать вывод, что прямой контакт с титановыми изделиями в теле человека грозит выходом имплантата из строя до завершения процесса срастания. В одной из наших предыдущих работ было выявлено, что при расположении титанового имплантата в 3 см от образца из сплава ZX10 скорость коррозии возрастает в 1,5 раза, однако на расстоянии 6 см этот эффект полностью исчезает [11]. Это показывает, что электрохимическое взаимодействие между магнием и титаном может проявляться не только при прямом контакте металлов, но и на некотором удалении, а также что влияние этого эффекта на скорость коррозии значительно.

Другим важным параметром является соотношение площадей изделий из магниевых и титановых сплавов. Основная гипотеза заключается в том, что увеличение площади магниевого изделия относительно титанового может в некоторой степени уменьшить влияние электрохимического эффекта на скорость коррозии. Подтверждение этой гипотезы позволит допускать установку крупного магниевого имплантата, например, пластины для остеосинтеза, вблизи небольшого по площади титанового имплантата, такого как винт. И, наконец, важно понимать, одинаково ли сильно гальванический эффект проявляется для разных магниевых сплавов. Учитывая, что он вызван разностью электродных потенциалов, можно предположить, что для сплавов, имеющих большое количество частиц вторичных фаз, чей потенциал более положительный, чем у магния, либо же матрицу, электродный потенциал которой был повышен за счет растворения в ней легирующих элементов, влияние электрохимического взаимодействия с титановым сплавом будет существенно слабее. В связи с этим данное исследование было проведено на двух различных магниевых сплавах.

Цель работы – определить влияние соотношения площадей образцов из магниевых сплавов ZX10 и WZ31 и образца из титанового сплава Ti6Al4V на скорость коррозии.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования были выбраны биорезорбируемые сплавы ZX10 и WZ31. В качестве термомеханической обработки была выбрана всесторонняя изотермическая ковка, которая проводилась в интервале температур 400–300 °С и включала в себя 5 проходов. Такой режим обработки обеспечивает равномерную мелкозернистую структуру [12]. Химический состав магниевых сплавов был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES (США). Химический состав титанового сплава определялся на оптико-эмиссионном спектрометре Bruker Q4 Tasman (Германия). Оба спектрометра были калиброваны по стандартным образцам.

Образцы (в т. ч. из титанового сплава) представляли собой цилиндры Ø5 мм и высотой 30 мм, подготовленные путем токарной обработки. Применявшийся в исследовании титановый сплав Ti6Al4V соответствовал ГОСТ Р ИСО 5832-3-2020. Отдельно были изготовлены плоские образцы для исследования микроструктуры

сплавов ZX10 и WZ31, которые последовательно полировались на безводных алмазных суспензиях с размером абразива 3, 1 и 0,25 мкм, после чего следовала ионная полировка в потоке ионов аргона на установке Hitachi IM4000 Plus (Япония) при ускоряющем напряжении 4,5 кВ в течение 45 мин.

Исследование микроструктуры выполнялось в колонне сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SIGMA (Германия) с использованием модулей фирмы EDAX (США) для анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Сплав WZ31 имел большое количество частиц вторичных фаз, чей электродный потенциал дополнительно исследовался по методу зонда Кельвина с применением атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver NEXT (Россия).

Коррозионные испытания включали в себя выдержку образца в течение 72 ч в растворе Рингера состава 8,36 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,15 г CaCl<sub>2</sub> на 1000 мл воды. Объем коррозионной ячейки составлял 5 л. Для регистрации максимального уровня pH применялся pH-метр Mettler Toledo Delta 320 (США). Испытания контрольной группы (при отсутствии титанового сплава) выполнялись на образцах обоих сплавов. Исходная скорость коррозии определялась для одного и для четырех одновременно участвующих в эксперименте образцов, поскольку количество образцов в ячейке само по себе могло повлиять на скорость коррозии. При выполнении основной серии экспериментов титановый стержень закреплялся в пазе в середине фторопластовой шайбы диаметром 7 см. По кругу в радиусе 3 см от него располагались пазы для установки образцов из магниевых сплавов. Схема установки приведена на рис. 1. Одновременно в эксперименте участвовало по одному, по два и по четыре образца магниевых сплавов, таким образом, соотношение площадей титанового и магниевых сплавов составляло 1:1, 1:2 и 1:4.

После завершения испытаний образцы извлекались, продукты коррозии удалялись погружением на 1 мин в водный раствор состава 20 % CrO<sub>3</sub> + 1 % AgNO<sub>3</sub>. Скорость коррозии определялась гравиметрически по разнице масс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 1 приведен химический состав магниевых сплавов. В таблице 2 приведен химический состав титанового сплава.

Из рис. 2 видно, что сплав ZX10 имеет средний размер зерна около 5 мкм, сплав WZ31 – около 1 мкм. Оба сплава имеют разориентированную структуру, кристаллографическая текстура отсутствует, что характерно для сплавов после всесторонней изотермическойковки. Это позволяет избежать анизотропии коррозионных свойств, обусловленной кристаллографической ориентацией, что наблюдается на сильно текстурированных материалах. На рис. 2 б видны темные участки, соответствующие непроиндексированным областям.

Частицы вторичных фаз в сплаве ZX10 немногочисленны и содержат цинк и кальций (рис. 3). Исходя из элементного состава, фаза с губчатой морфологией в сплаве ZX10 (точка 1 на рис. 3), наиболее вероятно,

является частицами оксидов кальция и магния. Частицы в точках 2 и 3, вероятнее всего, представляют собой интерметаллиды, образованные матричным металлом и легирующими элементами.

Сплав WZ31, напротив, насыщен частицами, по большей части имеющими характерную морфологию для LPSO-фазы (рис. 4). Помимо крупных (до 15 мкм) частиц LPSO-фазы присутствуют мелкие частицы размером 0,2–2 мкм. Вероятнее всего, мелкие частицы получены путем механического дробления крупных при термомеханической обработке. Элементный состав LPSO-фазы показан в таблице 3.

На представленных на рис. 5 результатах исследования сплава WZ31 по методу зонда Кельвина видны как крупные, так и мелкие частицы, положительно заряженные относительно матрицы, предположительно являющиеся LPSO-фазой.

Из рис. 6 видно, что для обоих магниевых сплавов скорость коррозии в присутствии титанового сплава выше, чем при испытаниях контрольной группы, однако следует заметить, что разница существенно зависит как от химического состава материала, так и от количества анодов (магниевых образцов) и, соответственно, от соотношения площадей магниевых и титановых сплавов: при увеличении количества магниевых сплавов скорость их коррозии снижается.

В таблице 4 приведен максимальный уровень pH, установленный для каждой группы образцов в ходе экспериментов. Следует отметить, что во всех случаях независимо от наличия титанового сплава и количества анодов уровень pH достигает максимальных значений в первые сутки, а далее практически не меняется.

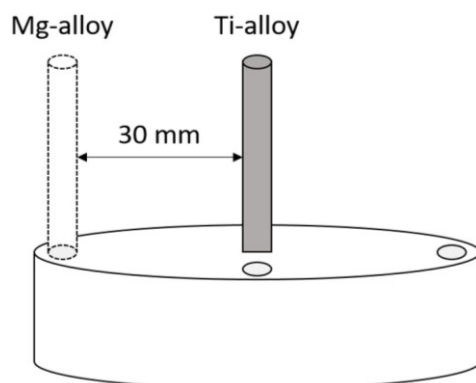
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие LPSO-фазы косвенно подтверждается результатами EBSD-анализа: согласно литературным данным, темные непроиндексированные участки на рис. 2 б соответствуют LPSO-фазе [13; 14].

Исходя из элементного состава, фаза с губчатой морфологией в сплаве ZX10 (точка 1 на рис. 3), наиболее вероятно, является частицами оксидов кальция и магния, округлые же частицы (точки 2 и 3 на рис. 3) имеют соотношение атомов цинка к атомам кальция ~2,2, ввиду чего, скорее всего, принадлежат фазам Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Zn<sub>5</sub> [15] и Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> [16].

Химический состав LPSO-фазы в исследуемом сплаве WZ31 очень близок к представленному в литературе [17]. Известно, что LPSO-фаза более положительно заряжена, чем матрица. Исследование посредством атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина (рис. 4) позволило определить, что электродный потенциал LPSO-фазы (светлые участки на рис. 4) в сплаве WZ31 действительно на 0,3–0,4 В положительнее, чем матрица, что полностью соответствует результатам работ [18; 19].

По результатам проведенных экспериментов можно отметить несколько важных фактов. Во-первых, независимо от материала и количества магниевых образцов скорость коррозии в присутствии титанового сплава всегда выше, чем без него, т. е. во всех случаях между титановым и магниевым сплавами возникал гальванический эффект.



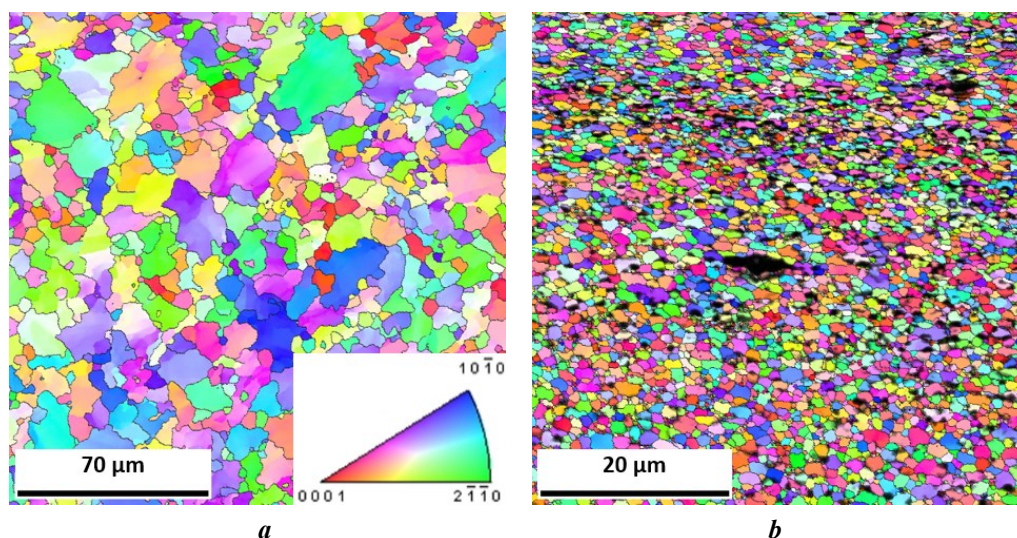
**Рис. 1.** Схема расположения образцов во время коррозионных испытаний  
**Fig. 1.** Schematic diagram of the arrangement of samples during the corrosion tests

**Таблица 1.** Химический состав магниевых сплавов WZ31 и ZX10, вес. %  
**Table 1.** Chemical composition of the WZ31 and ZX10 magnesium alloys, % wt.

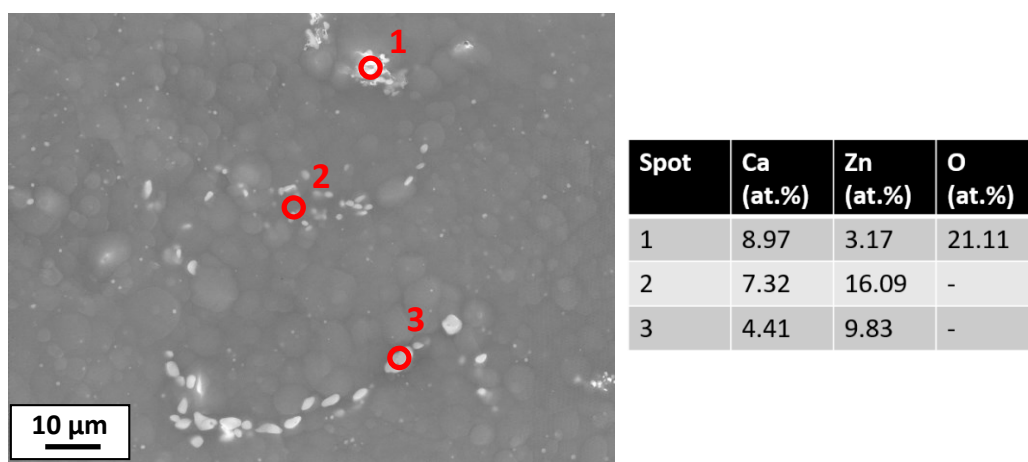
Сплав	Mg	Zn	Zr	Ca	Fe	Mn	Si	Al	Cu	Y
WZ31	Основа	0,69	0,13	<0,001	0,004	0,002	0,002	0,008	<0,001	2,790
ZX10		1,48	<0,01	0,098	0,004	0,003	0,002	0,010	<0,001	<0,001

**Таблица 2.** Химический состав сплава Ti6Al4V, вес. %  
**Table 2.** Chemical composition of the Ti6Al4V alloy, % wt.

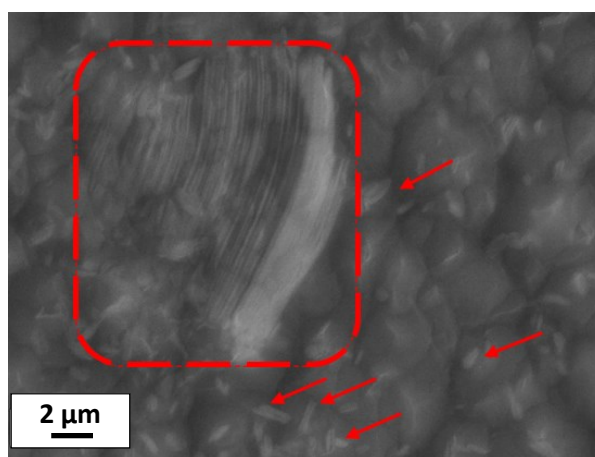
Ti	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Fe	V	C	Cu
Основа	0,016	0,002	0,021	0,011	0,011	5,618	0,102	3,950	<0,002	0,006



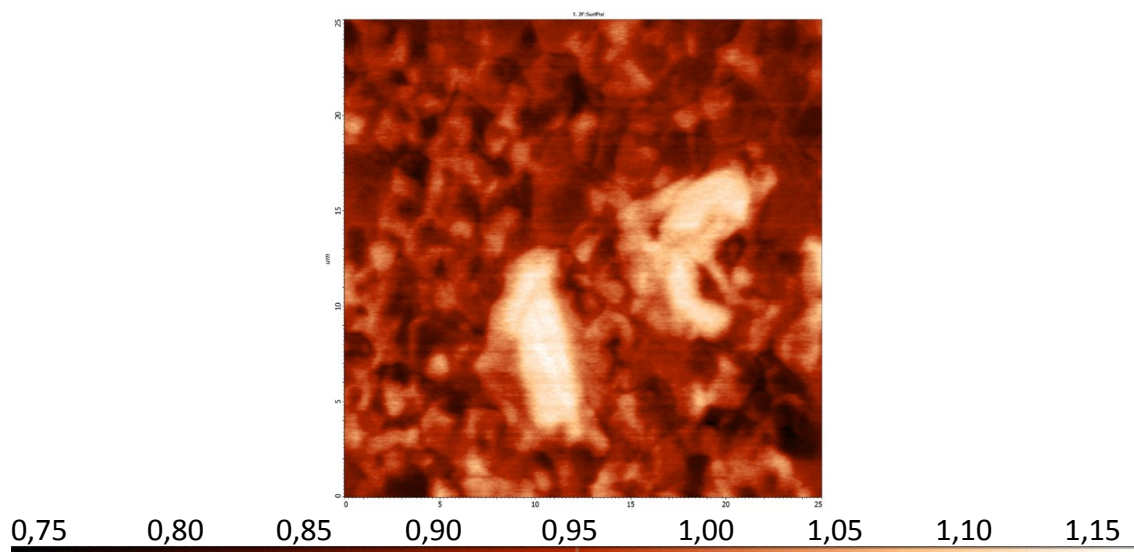
**Рис. 2.** Карта кристаллографических ориентаций зерен сплавов ZX10 (a) и WZ31 (b)  
**Fig. 2.** Maps of crystallographic orientations of grains of the ZX10 (a) and WZ31 (b) alloys



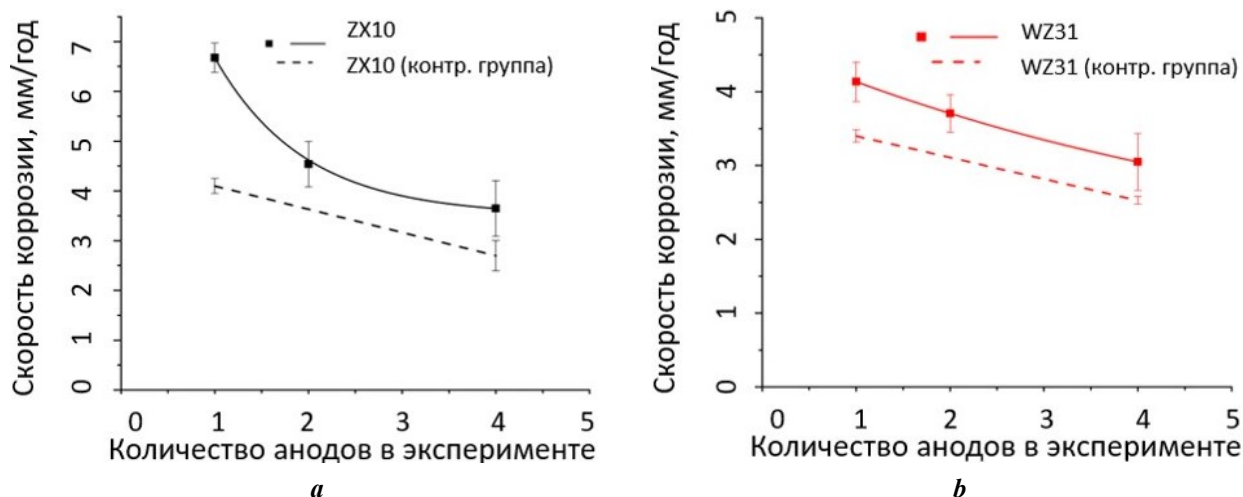
**Рис. 3.** СЭМ-снимок и химический состав частиц вторичных фаз в сплаве ZX10  
**Fig. 3.** SEM image and chemical composition of secondary phase particles in the ZX10 alloy



**Рис. 4.** Частицы LPSO-фазы (помечены красными стрелками и рамкой) в сплаве WZ31  
**Fig. 4.** LPSO phase particles (marked by red arrows and frame) in the WZ31 alloy



**Рис. 5.** Распределение электродного потенциала на поверхности сплава WZ31. Светлые участки – LPSO-фаза  
**Fig. 5.** Electrode potential distribution on the WZ31 alloy surface. Light areas are the LPSO phase



**Рис. 6.** Зависимость скорости коррозии сплавов ZX10 (a) и WZ31 (b) от числа образцов магниевого сплава (анодов)  
**Fig. 6.** Dependence of the corrosion rate of the ZX10 (a) and WZ31 (b) alloys on the number of magnesium alloy samples (anodes)

**Таблица 3.** Химический состав матрицы сплава WZ31 и его LPSO-фазы  
**Table 3.** Chemical composition of the WZ31 alloy matrix and LPSO phase

Область	Mg (wt. %)	Y (wt. %)	Zn (wt. %)	Mg (at. %)	Y (at. %)	Zn (at. %)
Матрица	96,65	2,43	0,92	98,97	0,68	0,35
LPSO-фаза	74,5	17,33	8,17	90,55	5,76	3,69

**Таблица 4.** Максимальный уровень pH раствора, достигнутый в ходе коррозионных испытаний  
**Table 4.** Maximum pH level of the solution achieved during corrosion tests

Группа образцов	Максимальный уровень pH
ZX10 контрольная группа, 1 анод	8,52
ZX10 контрольная группа, 4 анода	9,44
ZX10, 1 анод	8,52
ZX10, 2 анода	8,68
ZX10, 4 анода	9,39
WZ31 контрольная группа, 1 анод	8,32
WZ31 контрольная группа, 4 анода	9,21
WZ31, 1 анод	8,23
WZ31, 2 анода	8,46
WZ31, 4 анода	9,24

Второй важный результат заключается в том, что зависимость скорости коррозии от соотношения площадей титанового и магниевого сплава существенно отличается для ZX10 и WZ31. Если для сплава ZX10 увеличение со-

отношения площади с 1:1 до 1:2 провоцирует резкое снижение скорости коррозии, что придает кривой вид гиперболы, то для сплава WZ31 кривая на всей своей протяженности имеет скорее вид прямой (рис. 6). Кроме того, разница между скоростью коррозии образцов в присутствии титанового сплава и образцов контрольной группы для этого сплава меньше. Из этого можно сделать вывод, что сплав WZ31 менее чувствителен к гальваническому эффекту, вызываемому присутствием титанового сплава. Это хорошо объясняется тем, что матрица WZ31 содержит растворенные в ней цинк и иттрий, из-за чего ее электродный потенциал повышен, а также наличием в сплаве большого количества более положительно заряженных, чем магний, частиц LPSO-фазы. Таким образом, разница электродных потенциалов между WZ31 и Ti6Al4V меньше, чем между Ti6Al4V и ZX10.

Интересным результатом является снижение скорости коррозии образцов контрольной группы при увеличении количества анодов, наблюдаемое для обоих сплавов. Объяснить данный эффект можно существенно более высоким максимальным уровнем pH раствора в экспериментах с участием четырех анодов, что согласуется с результатами работы [20], где показано, что при высоком уровне pH коррозия магниевого сплава AZ31 замедляется. Во всех таких случаях уровень pH в течение первых суток принимал значение около 9,2–9,4, после чего его рост останавливался. Ранее было продемонстрировано, что высокий уровень pH может способствовать лучшей пассивации поверхности сплава ZX10 [21]. По всей видимости, подобная особенность характерна и для WZ31.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Увеличение соотношения площадей образцов сплавов ZX10 и Ti6Al4V с 1:1 до 1:2 приводит к резкому падению скорости коррозии. Увеличение соотношения площадей с 1:2 до 1:4 также способствует снижению скорости коррозии, но не столь значительно.

2. Скорость коррозии сплава WZ31 с увеличением соотношения площадей образцов сплавов ZX10 и Ti6Al4V снижается практически линейно.

3. Сплав WZ31 менее чувствителен к гальваническому эффекту, вносимому наличием титанового сплава на расстоянии 3 см. Это объясняется повышением электродного потенциала матрицы за счет растворения в ней легирующих элементов и наличием большого количества LPSO-фазы.

4. Увеличение количества участвующих в эксперименте контрольной группы магниевых образцов с 1 до 4 также приводит к снижению скорости коррозии обоих исследуемых сплавов. Наиболее вероятная причина этого явления – существенно более высокий максимальный уровень pH раствора, который может способствовать лучшей пассивации материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Antoniac I., Popescu D., Zarcu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing // *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12. № 5. P. 1–13. DOI: [10.3390/ma12050719](https://doi.org/10.3390/ma12050719).
- Yang Youwen, He Chongxian, E Dianyu, Yang Wenjing, Qi Fangwei, Xie Deqiao, Shen Lida, Peng Shuping, Shuai Cijun. 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).
- Butler T.J., Jackson R.W., Robson J.Y., Owen R.J.T., Delves H.T., Sieniawska C.E., Rose J.D.G. In vivo degradation of tungsten embolisation coils // *British Journal of Radiology*. 2000. Vol. 73. № 870. P. 601–603. DOI: [10.1259/bjr.73.870.10911782](https://doi.org/10.1259/bjr.73.870.10911782).
- Peuster M., Fink C., Wohlsein P., Bruegmann M., Günther A., Kaese V., Niemeier M., Haferkamp H., Schnakenburg C.V. Degradation of tungsten coils implanted into the subclavian artery of New Zealand white rabbits is not associated with local or systemic toxicity // *Biomaterials*. 2003. Vol. 24. № 3. P. 393–399. DOI: [10.1016/S0142-9612\(02\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00352-6).
- Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014. Vol. 77. P. 1–34. DOI: [10.1016/j.mser.2014.01.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001).
- Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys // *Corrosion of Magnesium Alloys*. Sawston: Woodhead Publishing, 2011. P. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
- 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).
- Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 163. Article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
- Ma Yingzhong, Wang Dexin, Li Hongxiang, Yuan Fulong, Yang Changlin, Zhang Jishan. 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).
- Tian Li, Sheng Yifeng, Huang Le et al. An innovative Mg/Ti hybrid fixation system developed for fracture fixation and healing enhancement at load-bearing skeletal site // *Biomaterials*. 2018. Vol. 180. P. 173–183. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2018.07.018](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.07.018).
- Мягих П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Бегун М.Э. О совместимости хирургических имплантатов из биорезорбируемых магниевых сплавов с медицинскими изделиями из титановых сплавов // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3-1. С. 106–114. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114).
- 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).
- Мягих 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*.

- gies. 2022. № 2. С. 63–73. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-63-73](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-63-73).
14. Zheng Jie, Chen Zhe, Yan Zhaoming, Zhang Zhimin, Wang Qiang, Xue Yong. 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).
  15. Schäublin R.E., Becker M., Cihova M., Gerstl S.S.A., Deiana D., Hébert C., Pogatscher S., Uggowitz P.J., Löffler J.F. Precipitation in lean Mg–Zn–Ca alloys // *Acta Materialia*. 2022. Vol. 239. Article number 118223. DOI: [10.1016/j.actamat.2022.118223](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118223).
  16. Martynenko N., Anisimova N., Kiselevskiy M. et al. Structure, mechanical characteristics, biodegradation, and in vitro cytotoxicity of magnesium alloy ZX11 processed by rotary swaging // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8. № 4. P. 1038–1046. DOI: [10.1016/j.jma.2020.08.008](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.008).
  17. Liu Shimeng, Wei Ziqi, Liu Zheng, Mao Pingli, Wang Feng, Wang Zhi, Zhou Le, Yin Xiunan. Effect of Zn content on hot tearing susceptibility of LPSO enhanced Mg–Zn<sub>x</sub>–Y<sub>2</sub>–Zr<sub>0.06</sub> alloys with different initial mold temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 904. Article number 163963. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.163963](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163963).
  18. 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).
  19. Zong Ximei, Zhang Jinshan, Liu Wei, Zhang Yatong, You Zhiyong, Xu Chunxiang. Corrosion Behaviors of Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys Used in Biomaterials: A Review // *Advanced Engineering Materials*. 2018. Vol. 20. № 7. P. 1–26. DOI: [10.1002/adem.201800017](https://doi.org/10.1002/adem.201800017).
  20. Azzeddine H., Hanna A., Dakhouche A. Exploring the Corrosion Performance of AZ31 Magnesium Alloy under Acidic and Alkaline Conditions // *Physics of Metals and Metallography*. 2024. P. 1–8. DOI: [10.1134/S0031918X24600258](https://doi.org/10.1134/S0031918X24600258).
  21. 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](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-3).
  22. Butler T.J., Jackson R.W., Robson J.Y., Owen R.J.T., Delves H.T., Sieniawska C.E., Rose J.D.G. In vivo degradation of tungsten embolisation coils. *British Journal of Radiology*, 2000, vol. 73, no. 870, pp. 601–603. DOI: [10.1259/bjr.73.870.10911782](https://doi.org/10.1259/bjr.73.870.10911782).
  23. Peuster M., Fink C., Wohlsein P., Bruegmann M., Günther A., Kaese V., Niemeyer M., Haferkamp H., Schnakenburg C.V. Degradation of tungsten coils implanted into the subclavian artery of New Zealand white rabbits is not associated with local or systemic toxicity. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, no. 3, pp. 393–399. DOI: [10.1016/S0142-9612\(02\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00352-6).
  24. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2014, vol. 77, pp. 1–34. DOI: [10.1016/j.mser.2014.01.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001).
  25. Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. *Corrosion of Magnesium Alloys*. Sawston, Woodhead Publ., 2011, pp. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
  26. 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).
  27. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg–1Ca alloy. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
  28. Ma Yingzhong, Wang Dexin, Li Hongxiang, Yuan Fulong, Yang Changlin, Zhang Jishan. 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).
  29. Tian Li, Sheng Yifeng, Huang Le et al. An innovative Mg/Ti hybrid fixation system developed for fracture fixation and healing enhancement at load-bearing skeletal site. *Biomaterials*, 2018, vol. 180, pp. 173–183. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2018.07.018](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.07.018).
  30. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Begun M.E. On the compatibility of surgical implants of bioresorbable magnesium alloys with medical devices of titanium alloys. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3-1, pp. 106–114. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114).
  31. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushchev 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).
  32. 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).
  33. Zheng Jie, Chen Zhe, Yan Zhaoming, Zhang Zhimin, Wang Qiang, Xue Yong. 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).

## REFERENCES

1. Antoniac I., Popescu D., Zapciu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing. *Materials (Basel)*, 2019, vol. 12, no. 5, pp. 1–13. DOI: [10.3390/ma12050719](https://doi.org/10.3390/ma12050719).
2. Yang Youwen, He Chongxian, E Dianyuan, Yang Wenjing, Qi Fangwei, Xie Deqiao, Shen Lida, Peng Shuping, Shuai Cijun. 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).



15. Schäublin R.E., Becker M., Cihova M., Gerstl S.S.A., Deiana D., Hébert C., Pogatscher S., Uggowitz P.J., Löffler J.F. Precipitation in lean Mg–Zn–Ca alloys. *Acta Materialia*, 2022, vol. 239, article number 118223. DOI: [10.1016/j.actamat.2022.118223](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118223).
16. Martynenko N., Anisimova N., Kiselevskiy M. et al. Structure, mechanical characteristics, biodegradation, and in vitro cytotoxicity of magnesium alloy ZX11 processed by rotary swaging. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, vol. 8, no. 4, pp. 1038–1046. DOI: [10.1016/j.jma.2020.08.008](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.008).
17. Liu Shimeng, Wei Ziqi, Liu Zheng, Mao Pingli, Wang Feng, Wang Zhi, Zhou Le, Yin Xiunan. Effect of Zn content on hot tearing susceptibility of LPSO enhanced Mg–Zn<sub>x</sub>–Y<sub>2</sub>–Zr<sub>0.06</sub> alloys with different initial mold temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 904, article number 163963. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.163963](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163963).
18. 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).
19. Zong Ximei, Zhang Jinshan, Liu Wei, Zhang Yatong, You Zhiyong, Xu Chunxiang. Corrosion Behaviors of Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys Used in Biomaterials: A Review. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 7, pp. 1–26. DOI: [10.1002/adem.201800017](https://doi.org/10.1002/adem.201800017).
20. Azzeddine H., Hanna A., Dakhouche A. Exploring the Corrosion Performance of AZ31 Magnesium Alloy under Acidic and Alkaline Conditions. *Physics of Metals and Metallography*, 2024, pp. 1–8. DOI: [10.1134/S0031918X24600258](https://doi.org/10.1134/S0031918X24600258).
21. 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).

## Electrochemical interaction between biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys and medical Ti6Al4V titanium alloy

**Pavel N. Myagkikh**<sup>\*1</sup>, PhD (Engineering),

junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

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

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Vitaly 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

**Marina E. Begun**, student,

technician of the Research Institute of Advanced Technologies

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

\*E-mail: [p.myagkikh@tltu.ru](mailto:p.myagkikh@tltu.ru)

<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 08.05.2024

Revised 09.10.2024

Accepted 07.11.2024

**Abstract:** Magnesium-based alloys are a modern material for the production of biodegradable (self-dissolving) surgical implants. Magnesium is a metal with the most negative electrode potential of all structural materials: –2.37 V. This means that close arrangement of implants made of magnesium, and for example, titanium alloys will lead to the occurrence of a galvanic effect, and accelerated electrochemical corrosion of magnesium. However, it is unknown how the ratio of the areas of titanium and magnesium products affects the magnitude of this effect. This work covers this issue. In the presented study, cylindrical samples of biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys were placed in physiological Ringer’s solution at a distance of 3 cm, from a sample of medical Ti6Al4V alloy of the same shape and size. During the test, the temperature of the corrosive environment was maintained at 37 °C. The series of experiments included corrosion tests lasting three days with the participation of one, two or four magnesium samples, thus the area ratios between the titanium and magnesium alloy were 1:1, 1:2 and 1:4. It was found that for both magnesium alloys, with an increase in the area ratio, the effect of electrochemical action decreases significantly, which is expressed in a decrease in the corrosion rate. At the same time, for the WZ31 alloy, the effect of the presence of Ti6Al4V on the corrosion rate is significantly weaker than for ZX10, which is explained by the presence of the LPSO phase in the alloy, as well as a more alloyed matrix and, accordingly, having a more positive electrode potential.

**Keywords:** surgical implants; electrochemical corrosion; biodegradable materials; magnesium alloys; ZX10; WZ31; titanium alloys; Ti6Al4V; medical materials; corrosion rate; electrode potential.

**Acknowledgments:** The research was financially supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-23-10041 (<https://rscf.ru/project/23-23-10041/>), project No. 23-19-00636 (<https://rscf.ru/project/23-19-00636/>).

**For citation:** Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Begun M.E. Electrochemical interaction between biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys and medical Ti6Al4V titanium alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 4, pp. 63–71. DOI: [10.18323/2782-4039-2024-4-70-6](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2024-4-70-6).