

**PRODUCING ZONES OF ENHANCED PASSIVATION ON THE SURFACE
OF A BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOY**

*Pavel Nikolaevich Myagkikh^a, Evgeniy Dmitrievich Merson,
Vitaliy Aleksandrovich Poluyanov, Dmitriy Lvovich Merson*

Togliatti State University, 14 Belorusskaya str., Togliatti 445020 Russia

^a feanorhao@gmail.com

ABSTRACT

Biodegradable magnesium alloys are one of the most promising materials for the manufacturing self-dissolving surgical implants such as screws and plates for osteosynthesis. In a previous study it was shown that secondary phase particles and impurity inclusions can contribute to the formation of enhanced passivation areas around them. The present study examines the possibility of creating artificial enhanced passivation areas to protect the most critical surfaces of magnesium surgical devices. It is shown that the introduction of silver, bismuth and copper particles into the surface of the ZX10 alloy provides the desired effect of passivation. Introducing iron particles into the matrix material results in accelerated local dissolution and deep pit formation at the indentation site. The introduction of zinc particles exerts virtually no effect on corrosion processes.

KEYWORDS

Biodegradable materials; magnesium alloys; corrosion; electrode potential.

**СОЗДАНИЕ ЗОН УЛУЧШЕННОЙ ПАССИВАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ
МАГНИЕВОГО БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО СПЛАВА**

*Павел Николаевич Мягих^a, Евгений Дмитриевич Мерсон,
Виталий Александрович Полуянов, Дмитрий Львович Мерсон*

Тольяттинский государственный университет, Россия, 445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

^a feanorhao@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Магниево-биорезорбируемые сплавы являются одним из наиболее перспективных материалов для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов, таких как винты и пластины для остеосинтеза. В одном из предыдущих исследований было показано, что частицы вторичных фаз и примесных включений могут способствовать образованию зон улучшенной пассивации вокруг них. Данная работа посвящена исследованию возможности искусственного

создания «зон улучшенной пассивации» для защиты наиболее ответственных участков поверхности магниевых хирургических имплантатов. Было показано, что в случае индентирования в поверхность сплава ZX10 частиц серебра, висмута и меди желаемый эффект пассивации достигается. Внедрение в матричный материал частиц железа приводит к его ускоренному локальному растворению и образованию глубокой язвы в месте индентирования. Внедрение частиц цинка не оказывает заметного эффекта на коррозионные процессы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Биорезорбируемые материалы; магниевые сплавы; коррозия; электродный потенциал.

Введение

Роль частиц вторичных фаз и примесных включений в процессе коррозии магниевых сплавов долгое время является предметом оживленных дискуссий. Традиционно считается, что фазы, обладающие более положительным электродным потенциалом по отношению к магнию [1, 2], негативно влияют на скорость коррозии и склонность к образованию язв, поскольку за счет гальванического эффекта [3] между ними и матрицей инициируется электрохимическая коррозия [2, 3]. Однако это не всегда так. Например, в обзорной работе [6], посвященной влиянию LPSO-фазы на коррозионные свойства магния, отмечается, что несмотря на то, что LPSO-фаза имеет более положительный электродный потенциал по отношению к матрице, влияние на коррозионные свойства не всегда отрицательное [7] и в значительной мере зависит от целой совокупности структурных факторов. Ранее в работе [8] нами была выявлена другая особенность, а именно – возможность формирования вокруг частиц вторичных фаз и примесных включений округлых зон, коррозионные процессы в пределах которых в значительной мере ингибированы. Более того, при помощи атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина было продемонстрировано, что формирование этих «зон улучшенной пассивации» может происходить вокруг частиц, чей электродный

потенциал как более положителен относительно матрицы, так и более отрицателен. Предположительно, это может быть связано с уровнем pH в приповерхностных микрообъемах коррозионной среды вблизи частиц вторичных фаз и включений. Некоторые доказательства этой гипотезы приведены в вышеуказанной работе. Обнаружение данного явления открывает перспективы разработки технологии защиты наиболее ответственных элементов медицинских изделий (например, мест крепления имплантата к кости) путем искусственного создания зоны улучшенной пассивации в этом месте за счет внедрения в поверхность материала порошка металла с электродным потенциалом, значительно отличающимся от матрицы. Цель данной работы – проверка возможности реализации такого решения.

1. Материал и методика

В качестве материала для исследования был выбран сплав ZX10 в литом состоянии, структура и химический состав которого были подробно описаны нами ранее в работе [9]. Данный сплав в литом состоянии склонен к наиболее опасным типам коррозии – нитевидной и язвенной, поэтому хорошо подходит в качестве модельного материала для проверки способности «зон улучшенной пассивации» препятствовать возникновению таких повреждений.

Образцы изготавливались при помощи токарной обработки и представляли собой диски Ø 10 мм и толщиной 2,5 мм. Пробо-подготовка включала в себя шлифовку всех поверхностей с использованием наждачной бумаги #2500, полировку одной из плоских поверхностей с применением безводных алмазных суспензий с размером абразивных частиц последовательно: 3 мкм, 1 мкм и 0,25 мкм с последующей ионной полировкой в потоке ионов аргона на установке Hitachi IM 4000 (Япония). Были отобраны образцы контрольной группы с целью показать протекание процесса коррозии в обычных условиях. В поверхность остальных образцов осуществлялось индентирование ультрамелкодисперсных порошков ряда химически чистых металлов: серебра, меди, висмута, железа и цинка. Подбор этих металлов осуществлялся на основе данных об их токсичности, биосовместимости, применения в фармацевтике или в качестве основы для биорезорбируемых сплавов (в случае железа [10, 11] и цинка [12]), а также их электродного потенциала.

Индентирование осуществлялось следующим образом: в середине диска формировалось углубление с использованием алмазного индентора Виккерса, после чего сверху насыпался порошок внедряемого металла. Затем на это место надавливали, используя стальной конус с радиусом при вершине около 100 микрон. Контролировали внедрение частиц порошка металла при помощи оптической микроскопии, а также при помощи

сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss SIGMA (Германия), оснащенного модулем для энергодисперсионной спектроскопии EDAX Ametek (США).

Коррозионные испытания длительностью 168 часов проводились в растворе Рингера, при температуре 24 °С. Образец располагался горизонтально в емкости объемом 5 литров, сверху на него направлялась камера для in-situ видеомониторинга процесса коррозии. Образец фиксировался в кольце из химически-инертного силикона.

После испытания продукты коррозии удалялись в водном растворе C.5.4 20% CrO₃ + 1% AgNO₃ по ГОСТ Р 9.907-2007 в ультразвуковой ванне в течение 60 секунд, затем промывались этиловым спиртом и сушились потоком сжатого воздуха. Для оценки глубины коррозионных повреждений использовали конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus LEXT OLS 4000, позволяющий воспроизводить модель рельефа поверхности образца.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны результаты видеомониторинга образца контрольной группы. Видно, что спустя двое суток с начала эксперимента поверхность поражает нитевидная коррозия, а затем начинается образование язв (показано красной стрелкой). На рис. 2 приведена карта высот этого же образца: глубина язвы, отмеченной стрелкой на рис. 1, составила более 800 мкм.

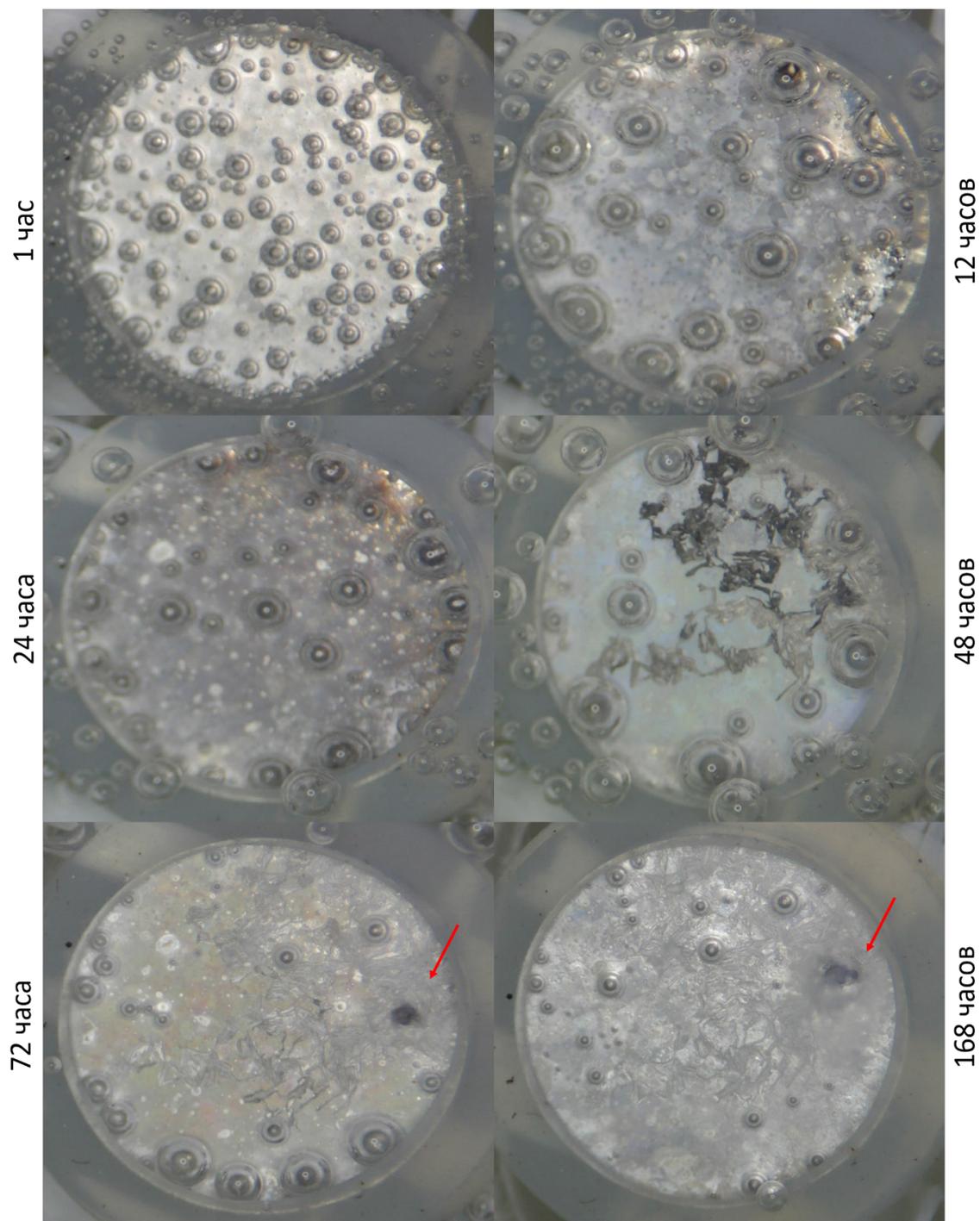


Рис. 1. Поверхность образца контрольной группы, находящегося в коррозионном растворе в течение разного времени

Fig. 1. The surface of the reference sample, being exposed to corrosion solution for different times

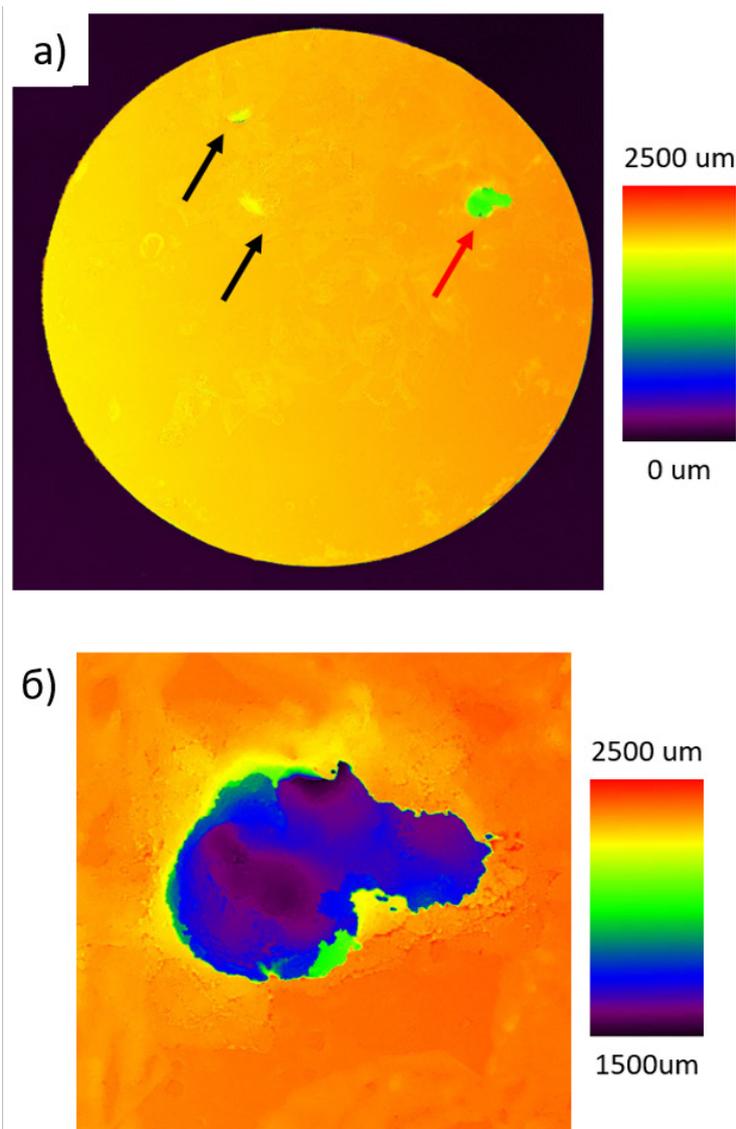


Рис. 2. Карта высот образца контрольной группы. Стрелками помечены язвы. На рис. б) показана язва отмеченная красной стрелкой на рис. а)

Fig. 2. Height map of the reference sample. Pits are marked by arrows. Fig. б) represents the pit indicated by the red arrow in fig. а)

Для образцов, в поверхность которых были индентированы порошки серебра, меди и висмута, в целом характерны одни и те же особенности процесса коррозии (рис. 3). Нитевидная коррозия (показана стрелками на рис. 3) возникает и практически сразу ингибируется. Глубокие язвы не образуются, что подтверждается картами высот (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что при

внедрении серебра, меди и висмута удалось осуществить формирование зоны улучшенной пассивации, способной защищать поверхность магниевго сплава ZX10 от язвенной коррозии и существенно подавлять нитевидную коррозию. Следует отметить, что серебро, медь и висмут – металлы с электродным потенциалом выше 0 В, т.е. значительно более положительным, чем у магния.

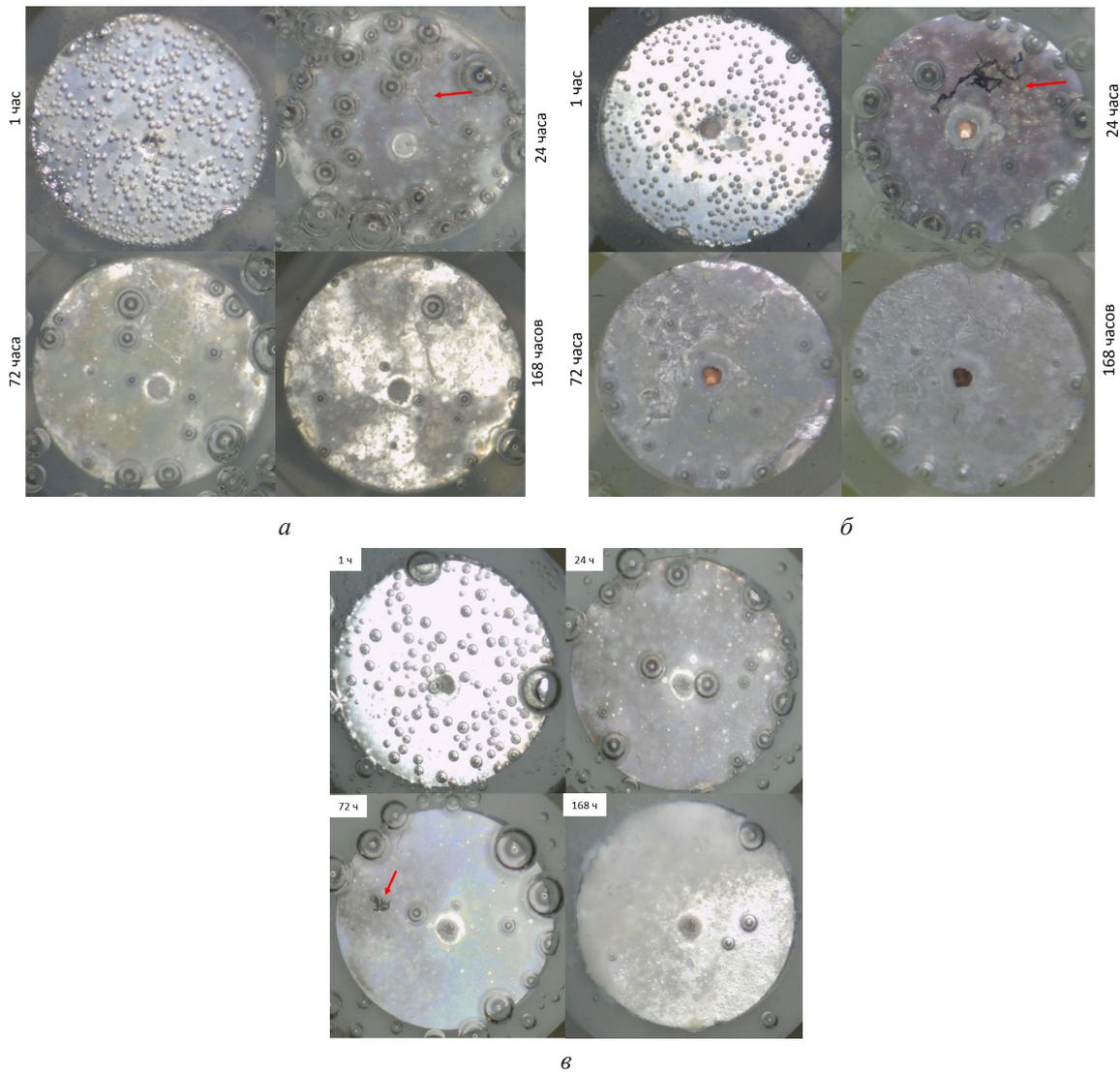


Рис. 3. Поверхность образцов с внедренными частицами: *a* – серебра; *б* – меди и *в* – висмута, находящихся в коррозионном растворе в течение разного времени

Fig. 3. The surface of the specimens with the introduced particles of: *a* – silver; *b* – copper and *c* – bismuth being exposed to the corrosion solution for different times

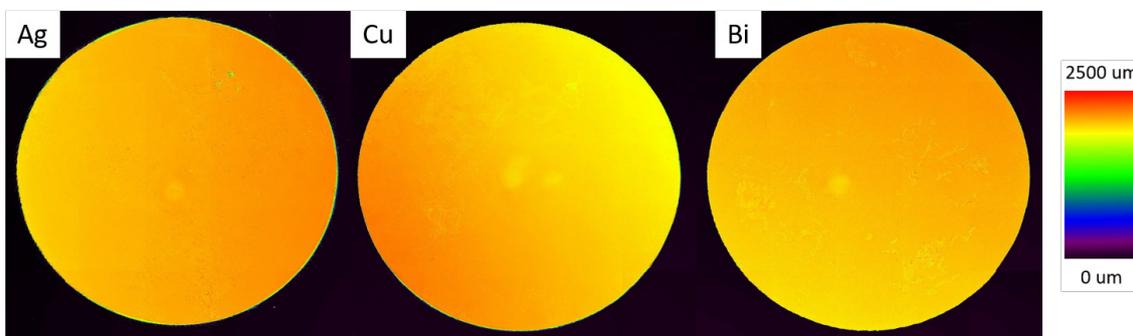


Рис. 4. Карты высот образцов, в поверхность которых были индентированы порошки серебра, меди и висмута

Fig. 4. Height maps of the samples with the introduced silver, copper and bismuth powders

Абсолютно иные тенденции демонстрирует образец, в поверхность которого был индентирован порошок железа (рис. 5). В течение первого часа испытаний вокруг места индентирования образуется сеть нитевидной коррозии с обильным выделением пузырьков водорода. Далее происходит образование кольца продуктов коррозии. Во-

дород продолжает выделяться до конца эксперимента. Карта высот (рис. 6) демонстрирует образование язвы с характерным двухступенчатым рельефом: непосредственно в месте внедрения железа наблюдается наиболее глубокий участок, отделенный от основной, менее глубокой области тонкой стенкой.

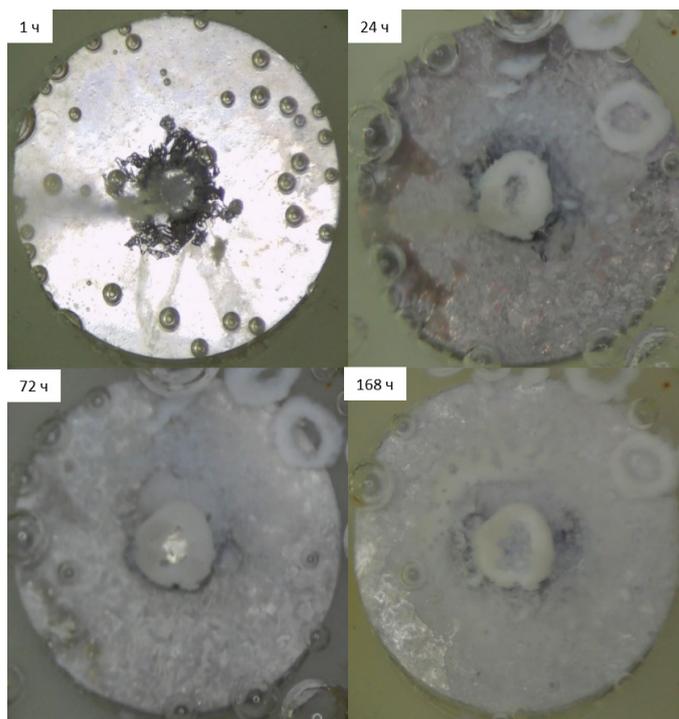


Рис. 5. Поверхность образца с внедренным порошком железа, находящегося в коррозионном растворе в течение разного времени

Fig. 5. The surface of the specimen with the introduced iron powder being exposed to the corrosion solution for different times

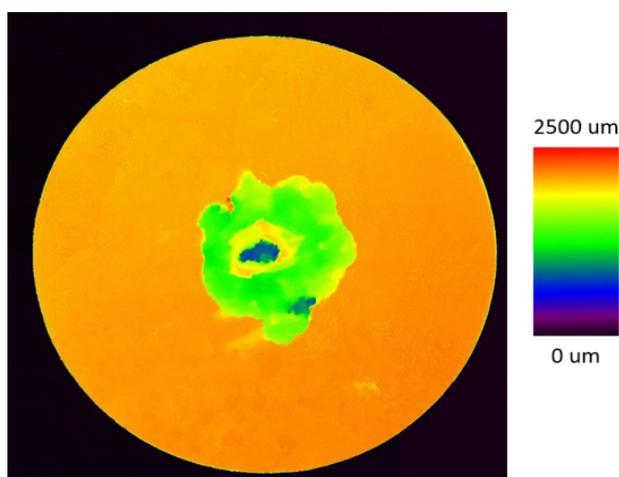


Рис. 6. Карта высот образца, в поверхность которого был индентирован порошок железа

Fig. 6. The height map of of the sample with the introduced iron powder

Образец, в поверхность которого был индентирован порошок цинка, как показано на рис. 7, демонстрирует те же тенденции, что и образцы контрольной группы. Цинк имеет электродный потенциал $-0,76$ В,

т.е. наиболее близкий к магнию из всех использованных металлов, представленных в данной работе, что, судя по всему, является основной причиной отсутствия заметного эффекта от индентирования его порошка.

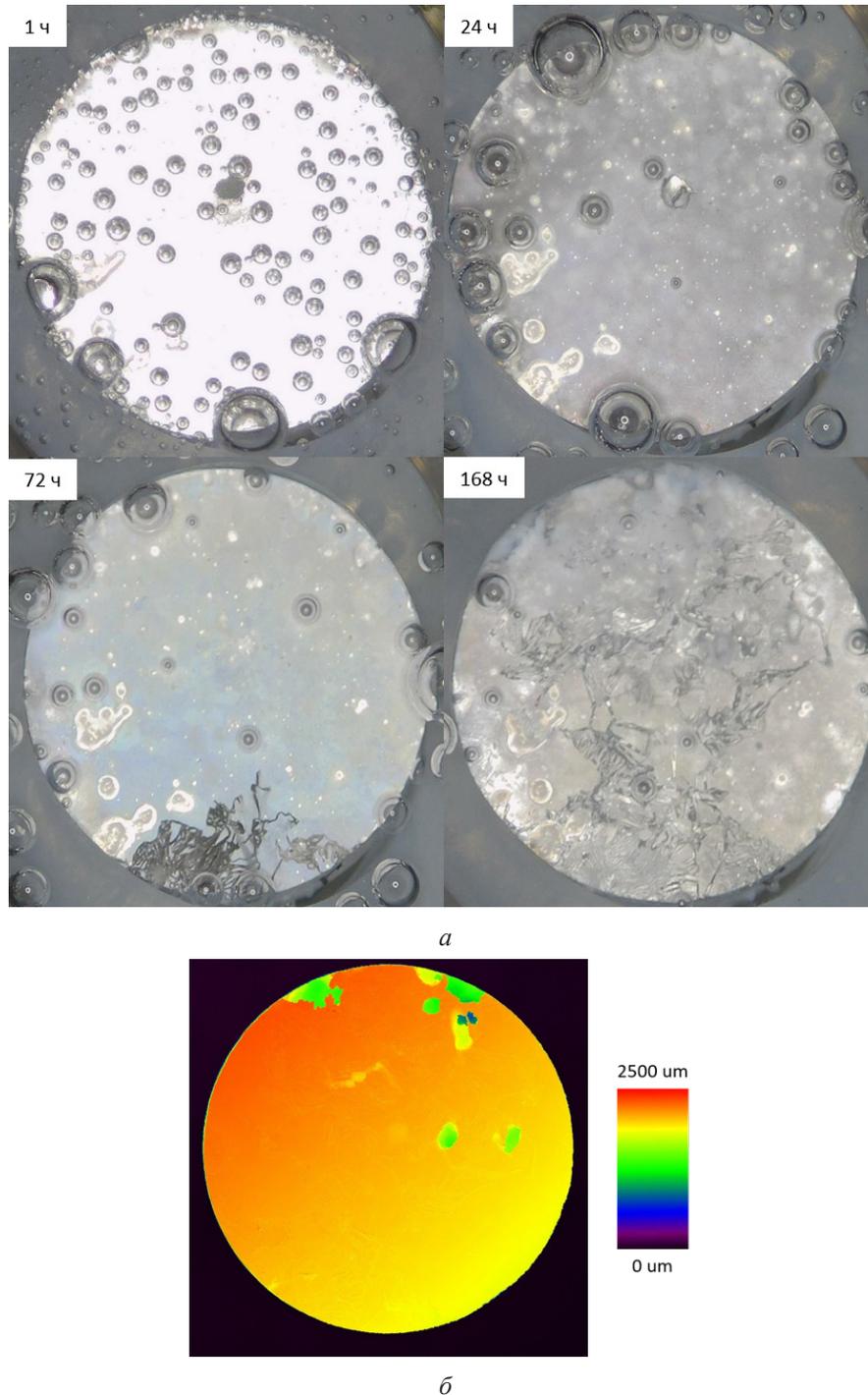


Рис. 7. Поверхность образца с внедренным порошком цинка, находящегося в коррозионном растворе в течение разного времени (а) и карта высот поверхности этого образца после испытания (б)

Fig. 7. The surface of the specimen with the introduced zinc powder being exposed to the corrosion solution for different times (а) and the height map of this sample after corrosion testing (б)

Выводы

В случае индентирования в поверхность сплава ZX10 порошков металлов с положительным электродным потенциалом происходит образование зоны улучшенной пассивации, способной защищать поверхность данного магниевого сплава от развития язвенной коррозии и существенно подавлять нитевидную коррозию.

В случае индентирования в поверхность сплава ZX10 порошка железа достигается противоположный эффект – в области залегания порошка железа образуется большая язва с максимальной глубиной до 1 мм.

Индентирование порошка цинка не оказывает заметного эффекта на коррозионные процессы, протекающие на поверхности сплава ZX10.

Благодарности / Acknowledgments

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song G. L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 3–65. DOI: 10.1533/9780857091413.1.3.
2. Fu J., Du W., Liu K., Du X., Zhao C., Liang H., Mansoor A., Li S., Wang Z. Effect of the Ca₂Mg₆Zn₃ Phase on the Corrosion Behavior of Biodegradable Mg-4.0Zn-0.2Mn-xCa Alloys in Hank's Solution // *Materials (Basel)*. 2022. V. 15, Iss. 6. Article number 2079. DOI: 10.3390/ma15062079.
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 // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 92–193. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
4. 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 // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. Article number 015414. DOI: 10.1088/2053-1591/ab6a52.
5. Cihova M., Schmutz P., Schäublin R., Löffler J. F. Biocorrosion Zoomed In: Evidence for Dealloying of Nanometric Intermetallic Particles in Magnesium Alloys // *Adv. Mater.* 2019. V. 31, Iss. 42. P. 1–10. DOI: 10.1002/adma.201903080.
6. Wang L., Jiang J., Yuan T., Xie Q., Liu H., Ma A. Recent Progress on Corrosion Behavior and Mechanism of Mg-RE Based Alloys with Long Period Stacking Ordered Structure // *Met. Mater. Int.* 2020. V. 26. P. 551–563. DOI: 10.1007/s12540-019-00410-3.
7. Zhang X., Ba Z., Wang Q., Wu Y., Wang Z., Wang Q. Uniform corrosion behavior of GZ51K alloy with long period stacking ordered structure for biomedical application // *Corros. Sci.* 2014. V. 88. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.07.004.
8. 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 // *Front. Mater. Technol.* 2023. No. 2. P. 59–76. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-3.
9. 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 // *Front. Mater. Technol.* 2022. No. 2. P. 63–73. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-63-73.
10. Schinhammer M., Hänzi A. C., Löffler J. F., Uggowitzer P. J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications // *Acta Biomater.* 2010. V. 6, Iss. 5. P. 1705–1713. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.07.039.
11. Kraus T., Moszner F., Fischerauer S., Fiedler M., Martinelli E., Eichler J., Witte F., Willbold E., Schinhammer M., Meischel M., Uggowitzer P. J., Löffler J. F., Weinberg A. Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52 weeks // *Acta Biomater.* 2014. V. 10, Iss. 7. P. 3346–3353. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.04.007.
12. Fakhretdinova E. I., Khafizova E. D., Asfandiyarov R. N., Raab G. I., Islamgaliev R. K., Semenov A. S. The study of influence of temperature and speed conditions on the mechanical properties of bioresorbable Zn-4Ag-Cu zinc alloy during equal-channel angular pressing // *Front. Mater. Technol.* 2022. No. 3–2. P. 68–78. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-68-78.