

KINETICS AND EVOLUTION OF CORROSION FAILURE OF PURE MAGNESIUM WITH VARIOUS GRAIN SIZES: IN-SITU STUDY

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

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

* feanorhao@gmail.com

ABSTRACT

During the recent years, magnesium and its alloys have achieved the increasing interest. Magnesium alloys are the promising material for aircrafts and other transport because of low density and high engineering strength. Moreover, the biodegradable medicine implants used for osteosynthesis can be made of magnesium which is able to resorb in the human body without health harming. The corrosion process of magnesium is featured by many debatable issues. For example, the effect of the grain size on the corrosion kinetics has not been reported as yet. In this paper the kinetics and staging of the corrosion process of technically pure magnesium with different grain size were investigated with the use of the modern in-situ techniques including real time video-monitoring and corrosion rate measurements by hydrogen evolution. It is established that the corrosion rate of coarse-grained magnesium is significantly higher than that of fine-grained magnesium, that is presumably due to the different corrosion resistance of the individual grains with different crystallographic orientations. The kinetics of corrosion processes for both materials has been established. The graphs of the change in the corrosion rate during the experiment have been plotted and the evolution of corrosion damage has been shown.

KEYWORDS

Magnesium alloys; corrosion; in-situ methods; biodegradable materials; confocal laser scanning microscopy; staging of corrosion.

IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ЭВОЛЮЦИИ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ЧИСТОГО МАГНИЯ С РАЗНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА

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

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

* feanorhao@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к магнию и его сплавам. Благодаря малой плотности и высокой прочности, магниевые сплавы являют собой перспективный конструкционный материал для летательных аппаратов и другого транспорта. Более того, спо-

способность растворяться в теле человека без вреда его здоровью дает возможность создавать из магния биорезорбируемые имплантаты для остеосинтеза. Многие особенности процесса коррозии магния, в то же время, остаются предметом дискуссий. Например, неизвестно влияние размера зерна на стадийность процесса коррозии. В данной работе были использованы современные in-situ методы исследования, такие как видеомониторинг поверхности и измерение скорости коррозии по выходу водорода. Использование in-situ методов необходимо при изучении кинетики и стадийности коррозионного процесса. В качестве модельного материала использовался чистый магний в литом и горячекатаном состоянии со средним размером зерна 5 мм и 30 мкм соответственно. Установлено, что скорость коррозии крупнозернистого магния существенно выше, чем у мелкозернистого, что, предположительно, связано с разной коррозионной стойкостью отдельных зерен, имеющих разную кристаллографическую ориентацию. Установлена кинетика коррозионных процессов для обоих материалов, построены графики изменения скорости коррозии в ходе эксперимента, показана эволюция коррозионных повреждений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магниевые сплавы; коррозия; in-situ методы; биорезорбируемые материалы; конфокальная лазерная сканирующая микроскопия; стадийность коррозии.

Введение

Магний – материал, обладающий целым рядом уникальных свойств. Его удельная прочность – рекордная среди конструкционных материалов [1], более того, магниевые сплавы с так называемой LPSO-фазой демонстрируют прочностные характеристики, сравнимые с низкоуглеродистыми сталями [2], оставаясь необычайно легкими. Учитывая это, вполне можно ожидать, что в ближайшие десятилетия магний станет одним из основных конструкционных материалов в авиастроении и космической отрасли. Другой отличительной особенностью магния является его способность растворяться в теле человека без вреда для его здоровья, благодаря чему он является перспективным материалом для саморастворяющихся хирургических имплантатов, таких как пластины для остеосинтеза и коронарные стенты.

Коррозионные свойства материала играют важную роль, как в конструкционных, так и в биомедицинских приложениях. Более того, для применения в медицине необходимо учитывать не только количественные характеристики, такие как скорость коррозии и глубину коррозионных повреждений, но и

многие другие, в частности кинетику и стадийность протекания коррозионных процессов, поскольку для имплантата важно, чтобы он сохранял конструкционную прочность в течение всего периода заживления тканей. К сожалению, данный вопрос в литературе освещен недостаточно. В частности, неизвестно как изменение размера зерна влияет на кинетику коррозионных процессов и стадийность развития коррозионных повреждений. Информация об этих особенностях процесса коррозии магния позволила бы существенно продвинуться на пути создания биорезорбируемых имплантатов с четко прогнозируемым периодом эксплуатации. Поэтому целью данной работы было установить влияние размера зерна на кинетику и особенности эволюции коррозионного процесса в магнии.

1. Методика

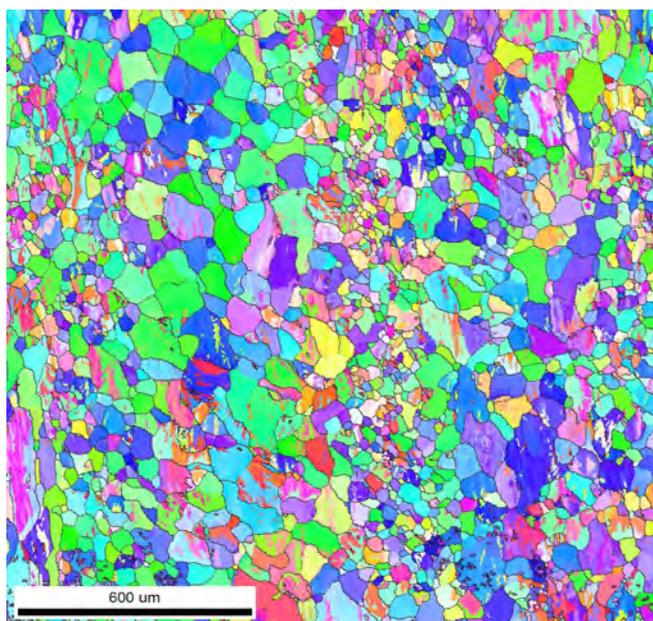
В качестве модельного материала в исследовании использовался технически чистый магний, химический состав которого, определенный методом оптической спектрометрии посредством спектрометра Thermo Fischer Scientific ARL 4460, представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав материала, вес.%**Table 1.** Chemical composition of material, wt.%

<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
Основа/ Balance	0,005	< 0,001	0,003	0,067	0,002

Материал использовался в двух состояниях: литом и после горячей прокатки при 200 °С и отжига в аргоне при 350 °С в течение

30 минут по аналогии с [3]. Структура литого материала показана на рис. 1, горячекатаного – на рис. 2.

**Рис. 1.** Структура литого магния (оптическая микроскопия)**Fig. 1.** Structure of as-cast magnesium (optical microscopy)**Рис. 2.** Структура магния после горячей прокатки и отжига (EBSD-анализ)**Fig. 2.** Structure magnesium after hot-rolling and annealing (EBSD-analysis)

Из указанных материалов были изготовлены прямоугольные образцы 14×11×3 мм с отверстием диаметром 1,5 мм. Образцы из горячекатаного магния были вырезаны поперек прокатки. Все образцы были предварительно отшлифованы на наждачной бумаге #2500, промыты в ацетоне с применением ультразвуковой ванны, высушены потоком холодного воздуха и взвешены на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Испытания заключались в выдержке образцов в коррозионной среде – водном растворе 0,9% NaCl. Данная среда представляет собой, по сути, медицинский физиологический раствор для инфузий и используется для коррозионных испытаний биорезорбируемых сплавов [4]. Испытания проходили при постоянной температуре 37±0,5 °С, автоматически поддерживаемой термостатом LOIP LT-111 P. Жидкость непрерывно циркулировала при помощи перистальтического насоса. Объем коррозионной ячейки составлял 5 литров. Внутри ячейки на оснастке, напечатанной на 3D-принтере из полиэтилена (PETG), образец подвешивался вертикально при помощи нити из стекловолокна. Над образцом располагались воронка для сбора выделяющегося водорода и мерная бюретка для оценки его объема. Данный метод измерения скорости коррозии основан на том, что при коррозии магния в водных растворах солей выделяется количество водорода прямо пропорциональное количеству растворившегося магния [5–8]. Во избежание абсорбции водорода пластиком все элементы,

контактирующие с образцом или потоком исходящего от него газа были изготовлены из стекла. Для видео-мониторинга поверхности образца в реальном времени в ходе всего эксперимента за коррозионной ячейкой располагалась видеокамера с разрешением 38 Мп и длиннофокусным объективом с увеличением ×5÷×100. Объем водорода в бюретке фиксировался с интервалом в 1 час. Длительность испытаний составила 24 часа. По их завершению с поверхности образца удаляли продукты коррозии согласно ГОСТ Р 9.907-2007 путем погружения в раствор С.5.4 (200 г CrO₃, 10 г AgNO₃, 1000 мл H₂O) в ультразвуковой ванне. Далее образец промывали в ацетоне, сушили, взвешивали и исследовали морфологию коррозионных повреждений посредством конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) при помощи микроскопа Lext OLS 4000 (Olympus).

2. Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлена количественная оценка скорости коррозии двумя методами: гравиметрическим и по выходу водорода. Из полученных результатов следует, что скорость коррозии магния в литом состоянии существенно выше, чем в горячекатаном. Разница между показателями, полученными разными методами, вероятно, обусловлена коррозионным выкрашиванием из образца небольших частиц металла, которое было визуально заметно в процессе испытания. Подобное явление также наблюдалось в работе [9].

Таблица 2. Скорости коррозии, полученные по выходу водорода и по изменению массы

Table 2. Corrosion rates calculated by hydrogen evolution and by weight loss method

<i>Материал / Material</i>	<i>Скорость коррозии по выходу водорода, мм/год / Corrosion rate by hydrogen evolution, mm/year</i>	<i>Скорость коррозии по потере массы, мм/год / Corrosion rate by weight loss method, mm/year</i>
Литой / As-cast	39,6±2,1	56,3±4,2
Горячекатанный / Hot-rolled	8,16±1,06	12,5±2,2

На рис. 3 представлены кривые выхода водорода, из которых следует, что скорость коррозии литого магния не только значительно выше, чем горячекатаного, но и увеличивается с течением времени, тогда как для мелкозернистого материала она постоянна. В то же время в первые 1–2 часа эксперимента скорость коррозии горячекатаного материала больше, чем у литого. Это указывает на то, что мелкозернистый магний в первые часы эксперимента интенсивно пассивируется, покрываясь продуктами коррозии, которые в дальнейшем препятствуют коррозионным процессам на его поверхности.

На рис. 4 приведены результаты видеомониторинга поверхности литого магния. После первых 20 минут выдержки на крупнозернистом магнии в отдельных местах появляется тонкая сетка продуктов коррозии, которая в течение первого часа покрывает практически весь образец. Через 3 часа эксперимента на поверхности начинают появляться первые

крупные вытянутые язвы. После 6 часов наблюдается сильная неравномерность коррозионных повреждений: в правой верхней части образца и с нижнего края посередине возникает несколько крупных вытянутых язв (обозначены стрелками), в то время как многие участки все еще остаются практически неповрежденными. По прошествии 12 часов повреждения значительно увеличиваются, более того, появляются новые крупные язвы, а площадь неповрежденных участков сокращается. После суток испытания неповрежденных областей визуально не наблюдается, весь образец покрывается толстым слоем продуктов коррозии. Вытянутая форма язв и их размер соответствует форме и размерам зерен. Можно предположить, что образование язв в первую очередь происходит в зернах имеющих благоприятную кристаллографическую ориентацию, которая, как известно, оказывает сильное влияние на скорость коррозии магния [10].

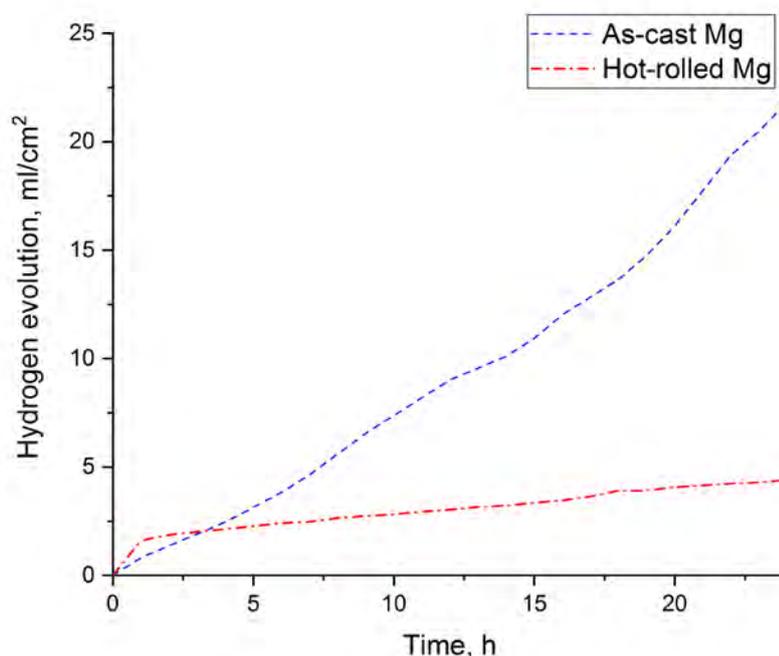


Рис. 3. Графики выхода водорода

Fig. 3. Hydrogen evolution graphs

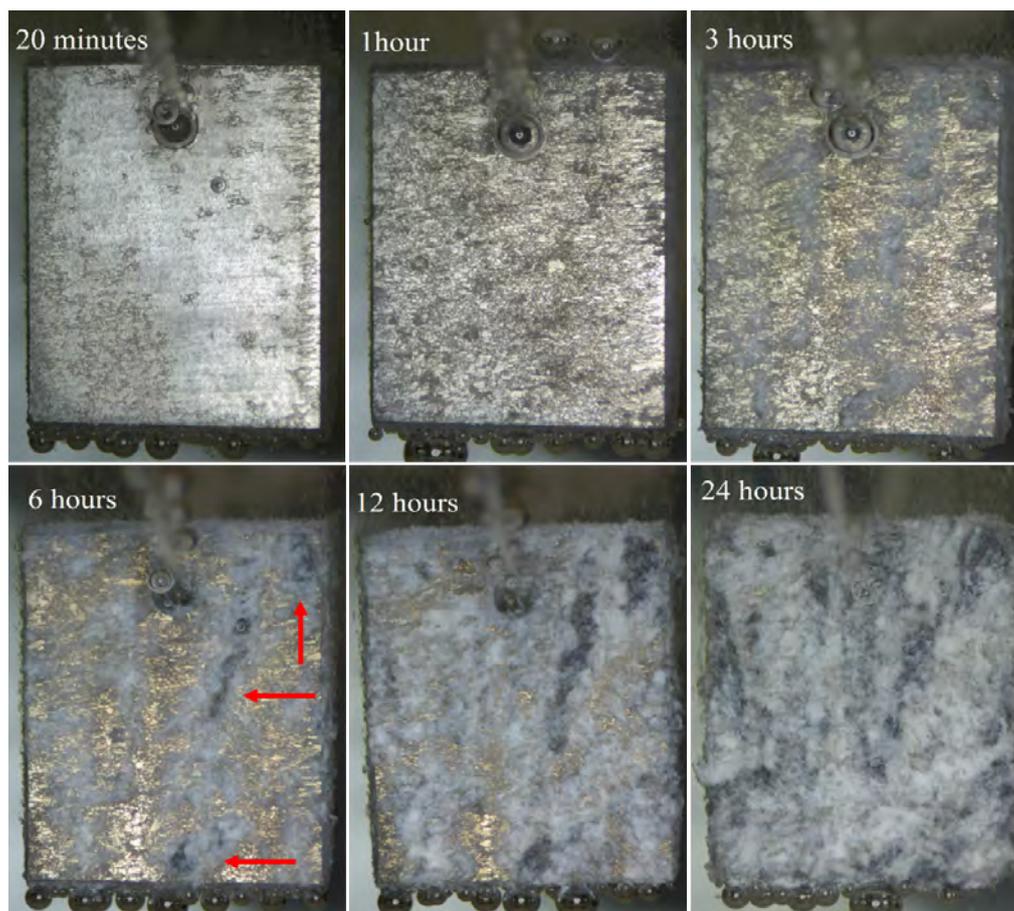


Рис. 4. Результаты видеомониторинга процесса коррозии литого магния

Fig. 4. Results of videomonitoring of corrosion process of as-cast Mg

Горячекатаный магний демонстрирует противоположную картину: в первые 20 минут образец покрывается крупными темными пятнами, а по истечении часа на его поверхности уже заметно множество мелких язв (рис. 5). В соответствии с графиком на рис. 3, в этом временном интервале скорость коррозии горячекатаного магния выше, чем у литого. Однако дальнейший рост язв происходит значительно медленнее, чем в случае крупнозернистого материала – к концу эксперимента большая площадь образца остается практически неповрежденной. Вероятно, это связано с тем, что при малом

размере зерна эффект, связанный с кристаллографической ориентацией зерен, проявляется существенно слабее и коррозия протекает более равномерно в пределах поверхности образца. По-видимому, в данном случае главным фактором, определяющим скорость и локальность коррозии является распределение и количество в металле примесей, которые, как известно, имеют более положительный электрохимический потенциал по отношению к магнию, что стимулирует интенсивное растворение смежных участков магниевой матрицы, приводящее к развитию питтинговой коррозии.

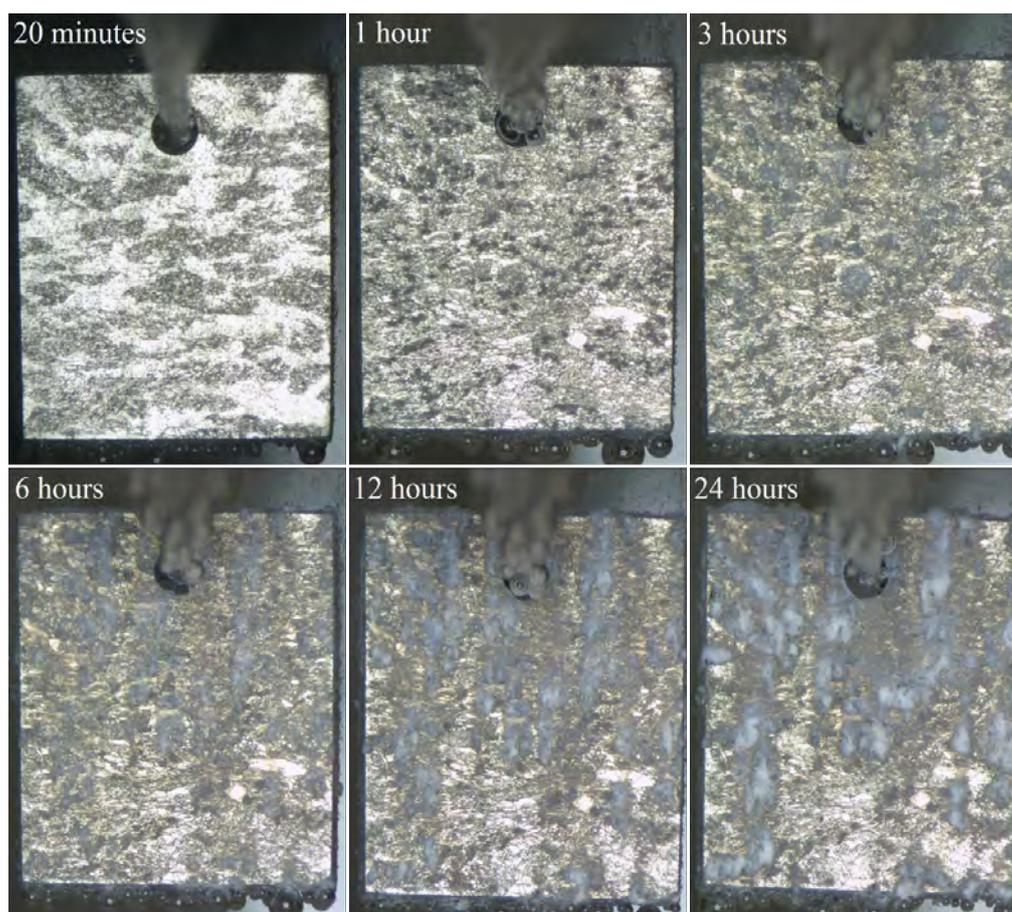


Рис. 5. Результаты видеомониторинга процесса коррозии горячекатаного магния

Fig. 5. Results of videomonitoring of corrosion process of hot-rolled Mg

Проведенное после удаления продуктов коррозии исследование с помощью КЛСМ (рис. 6) показало, что поверхность литого магния сильно повреждена. Больше всего пострадала его верхняя правая часть, где образовались самые первые глубокие язвы – глубина повреждений в этой области составила 1,5–1,7 мм. В то же время отдельные небольшие участки в верхней левой части и посередине образца практически не пострадали. Как уже отмечалось выше, по всей видимости, такая неравномерность коррозионных повреждений в пределах одного и того же образца связана с различной кристаллографической ориентацией отдельных зерен. В работе [10], где также исследовалась коррозия чистого магния в хлорсодержащей среде выявлено, что зерна с ориентацией (0001) обладают наибольшей коррозионной стойкостью. Из этого можно предположить, что

крупные язвы, появившиеся после 6 часов испытаний, образованы отдельными зернами или группами зерен с одинаковой кристаллографической ориентацией отличной от (0001).

Отдельные участки поверхности образца горячекатанного магния покрыты мелкими неглубокими (400–600 мкм) язвами, тогда как основная площадь образца оказалась практически неповрежденной. Четко связать места появления язв с кристаллографической ориентацией или же другими факторами в рамках данного исследования не представляется возможным, однако известно, что сильно локализованная питтинговая коррозия в магнии, как правило, является следствием разницы электрохимических потенциалов частиц вторичных фаз или вредных примесей и магниевой матрицы.

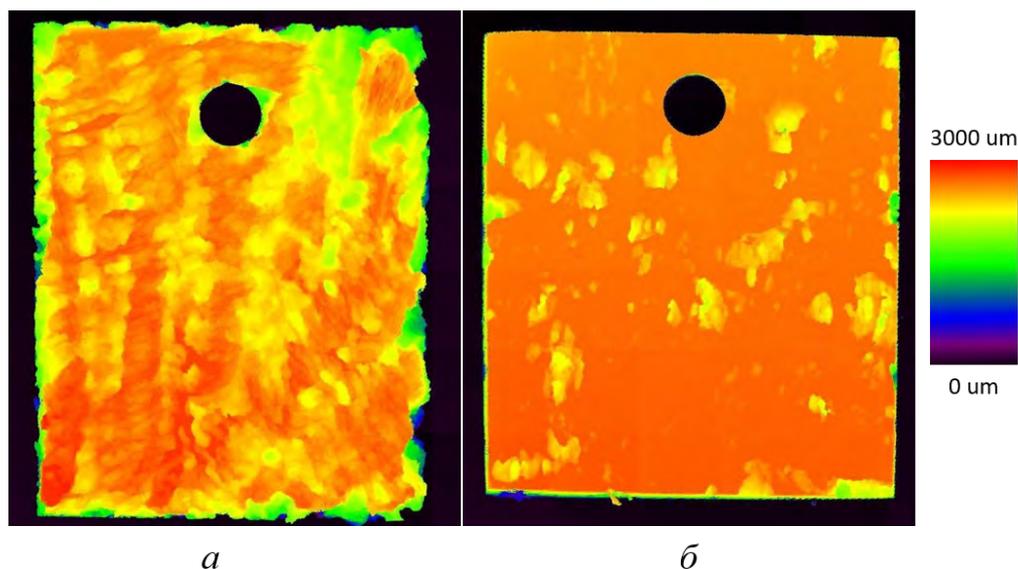


Рис. 6. Карты высот поверхности образцов после коррозионных испытаний:
а – литой магний; б – горячекатанный магний

Fig. 6. Height maps of the samples' surface after corrosion testing:
а – as-cast Mg; б – hot-rolled Mg

Выводы

Скорость коррозии литого магния в несколько раз выше, чем горячекатанного. Тем не менее, в первые 1–2 часа эксперимента мелкозернистый материал корродирует значительно интенсивнее, что отражается и на кривых выхода водорода, и в результатах видеомониторинга. Затем скорость его коррозии резко падает. Это указывает на более быструю пассивацию горячекатаного магния в первые несколько часов эксперимента, по сравнению с литым магнием, скорость коррозии которого с течением времени только возрастает.

Размер и форма язв литого магния аналогичны размеру и форме его зерен, из чего логично предположить, что основным фактором, определяющим место зарождения и кинетику развития коррозионных повреждений в этом материале является кристаллографическая ориентация зерен. Вследствие меньшего размера зерна данный эффект в горячекатаном магнии играет существенно менее значимую роль.

Благодарности / Acknowledgments

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid / D. L. Merson et al. // *Lett. Mater.* 2020. V. 10, No. 2. P. 217–222. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-217-222.
2. The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys / D. Merson et al. // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13, Iss. 3. Article number 544. DOI: 10.3390/ma13030544.
3. Effect of grain size on mechanical properties and hydrogen occluding capacity of pure magnesium and alloy MA14 subjected to stress-corrosion cracking / E. D. Merson et al. // *Lett. Mater.* 2020. V. 10, No. 1. P. 94–99. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-1-94-99.
4. Gu X. N., Zheng Y. F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials // *Front. Mater. Sci.*

China. 2010. V. 4. P. 111–115. DOI: 10.1007/s11706-010-0024-1.

5. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corros. Sci.* 2007. V. 49, Iss. 4. P. 1696–1701. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.

6. Hydrogen evolution analyzed on various magnesium alloys / A. I. Bita et al. // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 695. P. 152–156. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.695.152.

7. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids / Y. Xin et al. // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. P. 2004–2011. DOI: 10.1557/jmr.2007.0233.

8. Mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-1.5Mn-1Ca-xSr alloys / X. Sun et al. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 182. Article number 012049. DOI: 10.1088/1757-899X/182/1/012049.

9. In-situ исследование процесса коррозии магниевых биорезорбируемых сплавов / П. Н. Мягих и др. // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета.* 2021. № 2 (56). С. 18–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-2-18-25.

10. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium / M. Liu et al. // *Scr. Mater.* 2008. V. 58, Iss. 5. P. 421–424. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.027.