Korozní odolnost tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankově roztoku

Corrosion behavior of wrought magnesium alloys AZ31 and AZ61 in Hank's solution

Tkacz J.¹, Slouková K.¹, Minda J.¹, Drábíková J.¹, Fintová S.^{1,2}, Doležal P.^{1,3}, Wasserbauer J.¹

¹ Centrum Materiálového Výzkumu, Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické v Brně

² Ústav Fyziky Materiálů AV ČR v. v. i., Brno

³ Fakulta Strojního Inženýrství, Vysoké Učení Technické v Brně

E-mail: tkacz@fch.vut.cz

Korozní chování tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 bylo studováno v Hankově roztoku pomocí elektrochemických metod. Potenciodynamickými metodami po krátkém čase expozice bylo zjištěno, že korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ31 byla vyšší, než u slitiny AZ61. Na druhou stranu, z dlouhodobých měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie bylo zjištěno, že odolnost slitiny AZ61 je vyšší, než odolnost slitiny AZ31.

Corrosion behavior of wrought magnesium alloys AZ31 and AZ61 was studied in Hank's solution. Potentiodynamic curves measured after short-term of exposure showed higher corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy in comparison with AZ61 magnesium alloy. On the contrary, long-term tests measured by electrochemical impedance spectroscopy showed higher corrosion resistance of AZ61 magnesium alloy in comparison with AZ31 magnesium alloy.

ÚVOD

Hořčík je důležitým biogenním prvkem. Pro technické účely se používá ve formě hořčíkových slitin. Díky vhodné kombinaci fyzikálně-mechanických vlastností, biokompatibilitě a netoxicitě jsou slitiny na bázi hořčíku využívány i v medicíně. V případě ortopedických implantátů je kladen důraz na mechanické vlastnosti, které se u některých hořčíkových slitin blíží mechanickým vlastnostem lidské kosti. Implantáty z hořčíkových slitin jsou navíc biokompatibilní a biodegradabilní [13]. Kovové implantáty se tedy v lidském těle postupně rozpustí, absorbují nebo vzniknou pouze netoxické produkty. Díky tomu odpadá operativní vyjmutí těchto implantátů po zahojení tkáně [4,5].

Nevýhodou hořčíku a hořčíkových slitin je jejich vysoká reaktivita, která by mohla způsobit velmi rychlý rozpad implantátu v biologickém prostředí [6,7]. Jedním ze způsobů ovlivnění korozní odolnosti, popř. i mechanických vlastností hořčíkových slitin je jejich legování. Příkladem legujících prvků biodegradovatelných implantátů zvyšujících korozní odolnost slitin mohou být vápník, zinek apod. [8-10].

Korozní chování hořčíkových slitin, u kterých se předpokládá využití v medicíně, se často studuje v Hankových roztocích, které jsou jednou z možností pro si-

mulování korozního prostředí v těle živých organismů [11-20].

Korozní charakteristiky lze u hořčíkových slitin analyzovat různými způsoby. V této práci byly pro zkoumání korozního chování hořčíkových slitin využity elektrochemické metody. Potenciodynamickými měřeními byly získány hodnoty korozního potenciálu a hodnoty korozní proudové hustoty (i_{corr}), ze které lze vyjádřit korozní rychlost (v_{corr}) hořčíkové slitiny v korozním prostředí. Elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS) byly získány hodnoty polarizačního odporu (R_p).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál

K experimentům byly využity vzorky tvářené hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61. Pro studium mikrostruktury a chemického složení hořčíkových slitin byl využit rastrovací elektronový mikroskop (SEM – ZEISS EVO LS 10) s energiově disperzním spektroskopem (EDS – OXFORD INSTRUMENTS XMAX 80 mm²). Mikrostruktura hořčíkových slitin byla pozorována na vyleštěných (diamantová pasta 1 μm) a následně naleptaných vzorcích (roztok kyseliny pikrové [21]). Složení hořčíkových slitin je uvedeno v Tabulce 1.

Tab. 1. Chemické složení hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 /
Chemical composition of magnesium alloys AZ31 and AZ61

Slitina	Chemické složení (hm. %)			
	Mg	Al	Zn	Mn
AZ31	95,5	3,2	0,9	0,4
AZ61	93,0	6,0	0,7	0,3

Elektrochemická měření

Jedna část vzorků hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 o rozměrech přibližně 20×20×2 mm byla broušena brusným SiC kotoučem (#1200). Druhá část vzorků byla následně ještě leštěna diamantovou pastou (0,25 μm). Elektrochemické charakteristiky připravených vzorků, 3 vzorků z každého stavu obou slitin, byly měřeny pomocí potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300. Pro měření bylo využito tříelektrodevého zapojení. Pracovní elektrodou byly připravené vzorky hořčíkových slitin AZ31 a AZ61, referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a pomocnou elektrodou byla platinová síťka. Měření probíhalo v Hankově roztoku – SBF (bez přítomnosti iontů Ca^{2+} a Mg^{2+}). Teplota roztoku během experimentu byla $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. Měřená plocha vzorků byla 1 cm². Ustálení vzorků v korozním prostředí před každým měřením probíhalo po dobu 5 minut.

Potenciodynamická měření (PD) probíhala v rozsahu -100 mV až +200 mV vůči hodnotě ustáleného potenciálu nezátíženého obvodu (E_{OCP}). Rychlost měření byla 1 mV·s⁻¹.

Pro dlouhodobé hodnocení korozní odolnosti hořčíkových slitin byla využita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Měření EIS probíhalo v časech 5 minut, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hodin expozice vzorků v korozním prostředí. Frekvenční rozsah pro měření byl 100 kHz až 10 mHz.

VÝSLEDKY

Mikrostruktura slitiny AZ31 (obr. 1a) je tvořena polyedrickými zrny substitučního tuhého roztoku δ-Mg, ve kterém jsou místy pozorovány intermetalické fáze obecně označované AlMn [22,23]. Naproti tomu mikrostruktura slitiny AZ61 obsahuje mnohem větší množství intermetalických fází v substitučním tuhém roztoku δ-Mg. Na Obr. 1b jsou vyznačeny kromě již zmíněných fází AlMn také intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Chemické složení získané pomocí EDS analýzy je uvedeno v Tabulce 1.

Z potenciodynamických křivek (Obr. 2) byly vyhodnoceny korozní potenciál a korozní proudová hustota broušených i leštěných vzorků hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v SBF roztoku (Tab. 2). Hodnoty korozních

Obr. 2. Potenciodynamické křivky hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 s broušeným (#1200) a leštěným (0,25 μm) povrchem v SBF roztoku

Fig. 2. Potentiodynamic curves of ground (#1200) and polished (0,25 μm) surface of magnesium alloys AZ31 and AZ61 in SBF solution

a)

b)

Obr. 1. Mikrostruktura hořčíkových slitin: a) AZ31; b) AZ61, SEM

Fig. 1. Microstructure of magnesium alloys: a) AZ31; b) AZ61, SEM

potenciálů E_{corr} slitiny AZ61 byly shodné jak v případě broušené slitiny, tak v případě leštěné slitiny. Hodnota E_{corr} broušené slitiny AZ31 byla nižší oproti slitině AZ61. Nejnížší hodnota E_{corr} byla naměřena pro leštěnou slitinu AZ31. V rámci chyby byl tento trend zaznamenán také pro hodnoty korozní proudové hustoty i_{corr} a vypočítané korozní rychlosti v_{corr} .

Bodeho diagramy měřeny EIS metodou byly vyhodnoceny pomocí ekvivalentních obvodů zobrazených na Obr. 3. Tento obvod obsahuje prvky představující odpor elektrolytu R_s a kapacitní prvek CPE (constant phase element). Na Obr. 3a představuje R_p polarizační odpor hořčíkové slitiny. Na Obr. 3b a 3c znázorňuje R_1 odpor vrstvy korozních produktů a R_2 odpor podkladového materiálu. Výsledný polarizační odpor R_p pro tyto případy odpovídá $R_1 + R_2$.

Obr. 3. Schémata ekvivalentních obvodů použitých při vyhodnocení křivek získaných pomocí EIS

Fig. 3. Schemes of equivalent circuits used to evaluation EIS curves

Polarizační odpory R_p pro broušené a leštěné hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61 jsou vyneseny v grafu na Obr. 5. U slitiny AZ31 narůstal polarizační odpor do 48 hodin expozice. Při delších časech expozice došlo k jeho poklesu. Naproti tomu u slitiny AZ61 polarizační odpor rostl až do konce expozice.

DISKUZE

Na základě výsledků potenciodynamických měření byl pozorován vliv povrchové úpravy (broušený vs. leštěný povrch) u hořčíkové slitiny AZ31 (Tab. 2), kde došlo k posunutí korozního potenciálu leštěné slitiny AZ31 ke kladnějším hodnotám potenciálu. Naproti tomu hodnota korozní rychlosti, vypočítaná z hodnot korozních proudových hustot získaných vyhodnocením potenciodynamických křivek, byla v rámci chyby srovnatelná. Vliv povrchové úpravy u hořčíkové slitiny AZ61 nebyl potenciodynamickými měřeními prokázán. Mikrostruktura slitiny AZ31 obsahuje pouze malý počet intermetalických fází, z hlediska korozního napadení homogennější než slitina AZ61. Díky tomu došlo u slitiny AZ31 k výraznějšímu koroznímu napadení broušeného vzorku, kdy byla koroznímu prostředí vystavena větší skutečná plocha povrchu vzorku, v porovnání se skutečnou plochou leštěného vzorku. V případě slitiny AZ61 obsahující vyšší počet intermetalických fází, a tedy mající korozně heterogennější strukturu byl rozdíl mezi stanovenými hodnotami korozních potenciálů pro broušenou i leštěnou slitinu AZ61 zanedbatelný.

Korozní proudová hustota i_{corr} a z ní vyplývající korozní rychlost v_{corr} byly nižší pro hořčíkovou slitinu AZ31. Slitina AZ31 se tedy jeví korozně odolnější, ve srovnání s hořčíkovou slitinou AZ61. Přítomnost většího počtu intermetalických fází v mikrostruktuře slitiny AZ61 (Obr. 1b), které mají odlišný potenciál oproti okolnímu tuhému roztoku [24,25], mohlo ovlivnit korozní chování této slitiny. Intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i AlMn mají pozitivnější korozní potenciál oproti tuhému roztoku $\delta\text{-Mg}$. Intermetalické fáze se tedy stávají mikrokátodami na jejichž povrchu dochází k depolarizaci. Tuhý roztok $\delta\text{-Mg}$ v okolí intermetalických fází se stává mikroanodou, které se v korozním prostředí rozpouští (koroduje). Slitina AZ61 obsahuje ve své mikrostruktuře vyšší počet intermetalických

Tab. 2. Výsledky potenciodynamických zkoušek v SBF roztoku / Results of potentiodynamic tests in SBF solution

Slitina	E_{OCP} [V]	E_{corr} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	v_{kor} [mm rok ⁻¹]
AZ31 - #1200	$-1,837 \pm 0,010$	$-1,701 \pm 0,003$	$61,2 \pm 6,0$	$1,43 \pm 0,14$
AZ61 - #1200	$-1,835 \pm 0,007$	$-1,708 \pm 0,004$	$73,6 \pm 5,8$	$1,72 \pm 0,14$
AZ31 - 0,25 μm	$-1,819 \pm 0,011$	$-1,676 \pm 0,003$	$47,9 \pm 11,5$	$1,12 \pm 0,28$
AZ61 - 0,25 μm	$-1,844 \pm 0,001$	$-1,708 \pm 0,003$	$75,0 \pm 10,7$	$1,75 \pm 0,25$

fázi, tím vznikne na povrchu vzorku větší množství mikročlánků, díky čemuž slitina AZ61 v počáteční expozici v korozním prostředí jeví jako méně korozně odolná oproti slitině AZ31. Naproti tomu je mikrostruktura slitiny AZ31 z hlediska rozdílných potenciálů jednotlivých složek mikrostruktury homogennější v porovnání se slitinou AZ61. Mikrostruktura slitiny AZ31 obsahuje pouze částice na bázi AlMn, díky čemuž dojde k vytvoření menšího počtu zárodků korozního napadení. Naproti tomu, slitina AZ61 obsahuje kromě AlMn částic i částice $Mg_{17}Al_{12}$, čímž vznikne větší počet mikročlánků, které způsobí charakteristickou rovnoměrnou plošnou korozi, což bylo zjištěno i v [20]. I když intermetalické fáze přítomné v mikrostruktuře Mg-Al slitin působí jako urychlovače korozního procesu tvorbou galvanických článků, v případě jejich výrazně vysokého obsahu může být jejich vliv považován za kladný díky rychlejší tvorbě bariéry, což bylo prokázáno v případě litých slitin AZ80 a AZ91D [25].

Vývoj korozního chování analyzovaných slitin v dlouhodobějším měřítu lze pozorovat s využitím metody EIS. Tato měření ukázala, že s rostoucím časem

expozice dochází ke zvyšování korozní odolnosti obou hořčíkových slitin. Při porovnání slitin je patrné, že hořčíková slitina AZ61 dosahovala vyšších hodnot polarizačních odporů v porovnání se slitinou AZ31 (Obr. 5). Rostoucí hodnoty polarizačního odporu R_p ukazují nárůst vrstvy korozních produktů na povrchu hořčíkových slitin, které vznikly oxidací hořčíkové slitiny (v případě korozního procesu v SBF roztocích především oxidy, hydroxidy, fosforečnany a chloridy [26]). U slitiny AZ61 s vyšším množstvím intermetalických fází $Mg_{17}Al_{12}$ a AlMn ve struktuře dochází ve srovnání se slitinou AZ31 s rostoucím časem k rychlejšímu nárůstu vrstvy korozních produktů. Tento rychlejší nárůst souvisí s vyšším množstvím mikročlánků, které mají rozdílný potenciál intermetalických fází $Mg_{17}Al_{12}$ a tuhého roztoku δ -Mg [24]. Vzniklá vrstva korozních produktů působí jako bariéra proti další reakci kovového materiálu s korozním prostředím. Pro vyhodnocení polarizačního odporu R_p této bariéry byl použit ekvivalentní obvod z obr. 3b. Tato bariéra však není kompaktní. V průběhu času tak dochází k porušení a podkorodování částí této vrstvy a jejímu odplavení z povrchu hořčíkové slitiny.

Obr. 4. Bodeho diagramy pro hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61 s leštěným ($0,25\ \mu\text{m}$) a broušeným (#1200) povrchem v SBF roztoku – počátek a konec expozice

Fig. 4. Bode plots of magnesium alloys AZ31 and AZ61 with polished ($0,25\ \mu\text{m}$) and ground (#1200) surface in SBF solution – beginning and end of exposure

V tomto případě byl použit ekvivalentní obvod z Obr. 3c. Korozní prostředí v místech narušení vrstvy korozních produktů opět proniká k základnímu materiálu a dochází k další oxidaci slitiny, což ukazuje i pokles hodnot R_p [25,27]. Vliv povrchové úpravy hořčíkových slitin nebyl EIS měřeními prokázán.

V rámci rozptylu naměřených hodnot bylo korozní chování jednotlivých slitin podobné, ať se jednalo o broušený povrch, nebo leštěný.

Obr. 5. Polarizační odpory R_p pro broušené i leštěné slitiny AZ31 a AZ61 v závislosti na čase

Fig. 5. Polarization resistance R_p of ground and polished surface of magnesium alloys AZ31 and AZ61

ZÁVĚRY

Tato práce byla zaměřena na hodnocení korozní odolnosti tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankově roztoku (SBF) pomocí elektrochemických metod. Výsledky práce lze shrnout:

- Vliv povrchové úpravy (broušený a leštěný povrch) byl pomocí potenciodynamických měření prokázán pouze při změně korozního potenciálu E_{corr} u hořčíkové slitiny AZ31.
- Vliv povrchové úpravy (broušený a leštěný povrch) dlouhodobými měřeními pomocí EIS nebyl u studovaných slitin prokázán.
- Měřeními potenciodynamických křivek se hořčíková slitina AZ31 jevila korozně odolnější v porovnání se slitinou AZ61.
- EIS měření naopak ukázala vyšší odolnost hořčíkové slitiny AZ61 v dlouhodobějším měřítku.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

LITERATURA

1. Jung, O.; Smeets, R.; Porchetta, D.; Kopp, A.; Ptock, Ch.; Müller, U.; Heiland, M.; Schwade, M.; Behr, B.; et al. Optimized in vitro procedure for assessing the cytocompatibility of magnesium-based biomaterials. *Acta Biomaterialia* **2015**, 23 (1), 354–363.
2. Farraro, K. F.; Kim, K. E.; Woo, S. L.; Flowers, J. R.; McCullough, M. B. Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering. *Journal of Biomechanics* **2014**, 47 (9), 1979–1986.
3. Mhaede, M.; Pastorek, F.; Hadzima, B. Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD). *Materials Science and Engineering: C* **2014**, 39, 330–335.
4. Witte, F.; Kaese, V.; Haferkamp, H.; Switzer, E.; Lindenberg, A. M.; Wirth, C. J.; Windhagen, H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* **2005**, 26, 3557–3563.
5. Li, W.; Guan, S.; Chen, J.; Hu, J.; Chen, S.; Wang, L.; Zhu, S. Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradable Mg–Zn–Ca alloy. *Materials Characterization* **2011**, 62 (12), 1158–1165.
6. Hodayun, B.; Afshar, A. Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of Mg–Zn–Al–Ca alloys as biodegradable materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 607, 1–10.
7. Bakhsheshi-Rad, H. R.; Idris, M. H.; Abdul-Kadir, M. R.; Ourdjini, A.; Medraj, M.; Daroonparvar, M.; Hamzah, E. Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys compared with binary Mg–Ca alloys. *Materials & Design* **2014**, 53, 283–292.
8. Song, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science* **2007**, 49 (4), 1696–1701.
9. Plum, L. M.; Rink, L.; Haase, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2010**, 7 (4), 1342–1365.
10. Salleh, E. M.; Zuhailawati, H.; Ramakrishnan, S.; Gepreel, M. A. H. A statistical prediction of density and hardness of biodegradable mechanically alloyed Mg–Zn alloy using fractional factorial design. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 644, 476–484.
11. Li, Q.; Jiang, G.; Wang, C.; Dong, J.; He, G. Mechanical degradation of porous titanium with entangled structure filled with biodegradable magnesium in Hanks' solution. *Materials Science and Engineering: C* **2015**, 57, 349–354.
12. Brar, H. S.; Wong, J.; Manuel, M. V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg–Sr and Mg–Zn–Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2012**, 7, 87–95.
13. Berglund, I. S.; Brar, H. S.; Dolgova, N.; Acharya, A. P.; Keselowsky, B. G.; Sarntinoranont, M.; Manuel, M. V. Synthesis and characterization of Mg–Ca–Sr alloys for biodegradable orthopedic implant applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2012**, 100B (6), 1524–1534.

14. Zhang, F.; Ma, A.; Song, D.; Jiang, J.; Lu, F.; Zhang, L.; Yang, D.; Chen, J.; Improving in-vitro biocorrosion resistance of Mg-Zn-Mn-Ca alloy in Hank's solution through addition of cerium. *Journal of Rare Earths* **2015**, *33* (1), 93–101.
15. Johnston, S.; Shi, Z.; Atrens, A. The influence of pH on the corrosion rate of high-purity Mg, AZ91 and ZE41 in bicarbonate buffered Hanks' solution. *Corrosion Science* **2015**, *101*, 182–192.
16. Abidin, N. I. Z.; Rolfé, B.; Owen, H.; Malisano, J.; Martin, D.; Hofstetter, J.; Uggowitzer, P. J.; Atrens, A. The in vivo and in vitro corrosion of high-purity magnesium and magnesium alloys WZ21 and AZ91. *Corrosion Science* **2013**, *75*, 354–366.
17. Han, G.; Lee, J. Y.; Kim, Y. Ch.; Park, J. H.; Kim, D. I.; Han, H. S.; Yang, S. J.; Seok, H. K. Preferred crystallographic pitting corrosion of pure magnesium in Hanks' solution. *Corrosion Science* **2012**, *63*, 316–322.
18. Zeng, R. Ch.; Sun, L.; Zheng, Y. F.; Ciu, H. Z.; Han, E. H. Corrosion and characterisation of dual phase Mg–Li–Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features. *Corrosion Science* **2014**, *79*, 69–82.
19. Ng, W. F.; Chiu, K. Y.; Cheng, F. T. Effect of pH on the in vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material. *Materials Science and Engineering: C* **2010**, *30* (6), 898–903.
20. Bukovinová, L.; Hadzima, B. Electrochemical characteristics of magnesium alloy AZ31 in Hank's solution. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2012**, *47* (5), 352–357.
21. Vander Voort, George F. *Metallography, principles and practice*; Materials Park, OH: ASM International, c1999.
22. Liu, F.; Song, Y. W.; Shan, D. Y.; Han, E. H. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated acid rain solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2010**, *20* (2), s638–s642.
23. Jinfeng, D.; Guangsheng, H.; Yanchun, Z.; Bei, W. Electrochemical Performance of AZ31 Magnesium Alloy under Different Processing Conditions. *Rare Metal Materials and Engineering* **2014**, *43* (2), 316–321.
24. Mathieu, S.; Rapin, C.; Steinmetz, J.; Steinmetz, P.: A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science* **2003**, *45* (12), 2741–2755.
25. Pardo, A.; Merino, M. C.; Coy, A. E.; Arrabal, R.; Viejo, F.; Matykina, E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science* **2008**, *50* (3), 823–834.
26. Song, Y.; Shan, D.; Chen, R.; Zhang, F.; Han, E. H. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (3), 1039–1045.
27. Song, G.; Atrens, A.; Dargusch, M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science* **1998**, *41* (2), 249–273.