

Российская Академия Наук



Russian Academy of Sciences

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
FAR EASTERN BRANCH
INSTITUTE OF CHEMISTRY FEB RAS

Andrey S. Gnedenkov, Sergey L. Sinebryukhov,
Valeriia S. Marchenko, Alexey D. Nomerovskii, Yana I. Kononenko,
Valentin I. Sergienko, Sergey V. Gnedenkov

SELF-HEALING COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF FUNCTIONAL MATERIALS

FORMATION STRATEGIES, MECHANISM OF ACTION

Edited by Andrey S. Gnedenkov

Moscow
2025

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДВО РАН

А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов,
В. С. Марченко, А. Д. Номеровский, Я. И. Кононенко,
В. И. Сергиенко, С. В. Гнеденков

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

СТРАТЕГИИ ФОРМИРОВАНИЯ, МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ

Под общей редакцией А. С. Гнеденкова

Москва
2025

Authors: ***A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Marchenko, A.D. Nomerovskii, Y.I. Kononenko, V.I. Sergienko, S.V. Gnedenkov***

Edited by A.S. Gnedenkov

Self-healing coatings for corrosion protection of functional materials: formation strategies, mechanism of action (*Edited by A.S. Gnedenkov*)**.** – Moscow: TECHNOSPHERA, 2025. – 358 p.: fig. 186, ref. 522
ISBN 978-5-94836-717-0. – DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0

The monograph summarizes the literature data and the results of the author's research in the field of coating formation with self-healing and corrosion protection functions for metals and alloys. The book covers the physicochemical bases and existing methods for obtaining multifunctional coatings on magnesium and aluminum alloys using the plasma electrolytic oxidation (PEO) and subsequent treatment of the resulting ceramic-like layer with various chemical agents that provide a self-healing effect when the material is exposed to an aggressive media.

The relevance of this work lies in the development of a fundamentally new approach to the formation of anticorrosion coatings on metals and alloys – the creation of non-toxic self-healing systems in line with the modern concept of nature-like technologies. This trend in the development of coatings with the function of active protection of the material against corrosion degradation combines several strategies, including the application of compounds that inhibit the corrosion process, their reliable encapsulation, and the formation of a surface with certain physicochemical properties that limit the supply of corrosion-active components to the material substrate. This approach is the most promising in the development of new-generation hybrid materials, since the combination of chemical and physical methods of protection allows achieving optimal efficiency of the corrosion suppression.

The novelty of the approach proposed in the book is related to the establishment and scientific substantiation of the relationship between the conditions of formation, composition and electrochemical properties of smart surface structures on functional and constructional alloys that are promising for use in industry and medicine. The book studies the heterogeneity of various surface layers formed on magnesium and aluminum alloys, as well as the stages and mechanism of the corrosion process of the material without and with hybrid protective coatings, modified using inhibitors and polymers. It is shown that the methods of protective coating formation developed on the basis of the PEO method can significantly reduce the corrosion rate of alloys even when a defect is formed in the protective layer, and also help to extend the service life of the product in the aggressive media. The solution of the scientific problems posed by the authors will allow developing new strategies for the formation of smart protective coatings on the surface of magnesium and aluminum alloys for the implementation of technologies in the real sector of the economy.

The material presented in the monograph is intended for scientific and engineering workers, specialists in the field of physical chemistry, electrochemistry, anticorrosion protection, as well as senior students, postgraduate students and university professors. The results presented in the book can be recommended for use in organizations and research centers involved in assessing the corrosion properties, developing, modifying and implementing methods for protecting structural and functional metals and alloys.

Reviewers
Academician of RAS Andrey B. Yaroslavtsev, Corresponding Member of RAS Mikhail I. Alymov

The work and publication were performed and financially supported by Russian Science Foundation (Grant No. 24-73-10008, Chapters 1, 2, 3) and the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, within the framework of the Government assignments from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FWFN-2025-0001, Chapter 4).

ISBN 978-5-94836-717-0

© Team of authors, 2025
© Institute of Chemistry of the FEB RAS, 2025
© FEB RAS, 2025
© TECHNOSPHERA JSC, design, 2025

УДК 544.63
ББК 34.66
Г24

DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0

Г24 **Гнеденков А.С.**

Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия / *А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Марченко, А.Д. Номеровский, Я.И. Кононенко, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков*; *под общ. ред. А.С. Гнеденкова.* – Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2025. – 358 с.: ил. 186, библиогр. 522 назв.
ISBN 978-5-94836-717-0

В монографии обобщены литературные данные и результаты авторских исследований в области создания покрытий с функцией самозалечивания и защиты от коррозии для металлов и сплавов. Книга освещает физико-химические основы и существующие способы формирования на магниевых и алюминиевых сплавах многофункциональных покрытий с использованием метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и последующей обработки полученного керамикоподобного слоя различными химическими агентами, обеспечивающими эффект самозалечивания/самовосстановления при воздействии на материал агрессивной среды.

Актуальность данной работы заключается в развитии принципиально нового подхода в формировании антикоррозионных покрытий на металлах и сплавах – создания нетоксичных самозалечивающихся систем в русле современной концепции природоподобных технологий. Это направление в разработке покрытий с функцией активной защиты материала от коррозионной деградации сочетает несколько стратегий, включающих как использование соединений, ингибирующих процесс коррозии, их надежную инкапсуляцию, так и формирование поверхности с определенными физико-химическими свойствами, ограничивающими подвод коррозионно-активных компонентов к подложке материала. Такой подход наиболее перспективен в разработке гибридных материалов нового поколения, поскольку сочетание химических и физических способов защиты позволяет достичь оптимальной эффективности в борьбе с коррозией.

Новизна предлагаемого в книге подхода заключается в установлении и научном обосновании взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами поверхностных smart-структур на функциональных и конструкционных сплавах, перспективных для использования в промышленности и медицине. В книге изучена гетерогенность различных поверхностных слоев, формируемых на магниевых и алюминиевых сплавах, а также стадийность и механизм коррозионного процесса материала, в том числе с гибридными, модифицированными ингибиторами и полимерами, защитными покрытиями. Показано, что разработанные на базе метода ПЭО способы формирования защитных покрытий позволяют значительно снизить скорость коррозии сплавов даже при образовании дефекта в защитном слое, а также способствуют продлению срока службы изделия в агрессивной среде. Решение поставленных авторами научных задач позволит выработать новые стратегии формирования умных защитных покрытий на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов для внедрения технологий в реальный сектор экономики.

Материал, изложенный в монографии, ориентирован на специалистов в области физической химии, электрохимии, антикоррозионной защиты, инженерно-технических работников, а также студентов старших курсов, аспирантов и преподавателей вузов. Представленные в книге результаты могут быть рекомендованы к использованию в организациях и научных центрах, занимающихся оценкой коррозионных свойств, разработкой, модификацией и внедрением методов защиты конструкционных и функциональных металлов и сплавов.

Рецензенты:
академик РАН А.Б. Ярославцев, член-корреспондент РАН М.И. Алымов

Исследования и издание выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-10008 – главы 1, 2, 3) и Дальневосточного отделения РАН, в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN-2025-0001 – глава 4).

ISBN 978-5-94836-717-0

© Коллектив авторов, 2025
© Институт химии ДВО РАН, 2025
© ДВО РАН, 2025
© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2025

Оглавление

Введение 8

Глава 1 Научные основы и принципы формирования самозалечивающихся покрытий 11

1.1 Принципы функционирования покрытий с активными защитными свойствами 11

1.2 Научные подходы к решению задачи создания покрытий с функцией самозалечивания 19

1.2.1 Изучение коррозионного процесса на примере сплава МА8 21

1.2.2 Анализ продуктов коррозии 29

1.2.3 Электрохимическое и коррозионное поведение магниевых сплавов в агрессивной среде 38

1.2.4 Влияние ингибиторов коррозии на защитные свойства ПЭО-покрытия 52

1.2.5 Механизм ингибирования коррозии магниевых сплавов с помощью карбоксилатов 54

Глава 2 Ингибиторсодержащие биоактивные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии 58

2.1 ПЭО-слой в качестве основы для формирования самозалечивающихся покрытий 58

2.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий 61

2.3 Локальная коррозия сплава с самовосстанавливающимся покрытием, содержащим искусственно созданный дефект: кинетика, механизм и защита 74

2.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной антикоррозионной защиты 85

2.5 Антибактериальные свойства покрытий 99

2.6. Особенности формирования и свойства гибридных биодеградируемых smart-покрытий 103

2.6.1 Оксихинолинсодержащие защитные слои 104

2.6.2 Стеаратсодержащие защитные слои 121

2.6.3 Церийсодержащие защитные слои 151

2.6.4 Механизм защитного действия ингибиторов в гибридных покрытиях 180

Глава 3 Альтернативные способы создания покрытий с функцией активной защиты от коррозии 185

3.1. Пористая ПЭО-матрица в качестве контейнера для ингибитора коррозии 188

3.1.1 Биосовместимые покрытия на поверхности сплава МА8 191
3.1.2 Биосовместимые покрытия на поверхности ATMg 222
3.2. Самовосстанавливающиеся ПЭО-слои, содержащие сформированные *in situ* слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии 229
3.2.1 Smart-покрытия на поверхности сплава МА8 232
3.2.2 Механизм активной антикоррозионной защиты сплава с СДГ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом 254
3.3. Галлуазитсодержащие защитные слои, импрегнированные ингибитором коррозии 256
3.3.1 Антикоррозионные покрытия на поверхности сплава МА8 и ATMg 260
3.3.2 Механизм деградации и самозалечивания сплава с ГНТ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом 289

Глава 4 Защитные smart-покрытия, импрегнированные ингибиторами коррозии, на сплаве алюминия 294
4.1 Самозалечивающиеся покрытия на сплаве алюминия АМг3 295
4.1.1 Триазолсодержащие покрытия с пролонгированным защитным действием 296
4.1.2 Механизм ингибирования коррозии сплава алюминия с триазолсодержащим покрытием 315
Заключение 317
Список литературы 322
Список условных знаков и сокращений 350

Введение

Коррозия до сих пор остается одним из самых опасных процессов разрушения изделий, устройств и механизмов, используемых в промышленности. Самовосстанавливающиеся покрытия для защиты от деградации металлической подложки являются перспективным и безопасным для окружающей среды способом формирования надежных антикоррозионных слоев. Такие покрытия обеспечивают пролонгированную защиту от коррозии материала даже в случае микроповреждений и нарушения целостности защитного слоя. Это расширяет сферу практического применения материала в различных областях науки, техники и медицины. Основная цель данной книги заключается в рассмотрении современных способов формирования многофункциональных самовосстанавливающихся гибридных антикоррозионных smart-покрытий («умных» покрытий с заданными свойствами, обеспечивающих контроль над процессом коррозионной деградации материала) нового поколения, способных увеличить срок службы, коррозионную стойкость магниевых и алюминиевых сплавов.

Одной из задач как зарубежной, так и отечественной науки является обеспечение свойств изделий, необходимых для его практического применения в той или иной области. Магниевые и алюминиевые сплавы, благодаря своим механическим свойствам и низкому удельному весу, широко используются в промышленности, в частности в автомобилестроении, самолетостроении, электронике, в качестве элементов конструкций, инженерных сооружений. Высокая биосовместимость делает магниевые сплавы привлекательным материалом для применения в имплантационной хирургии. Однако низкая коррозионная стойкость данных материалов в агрессивных условиях эксплуатации существенно ограничивает их применимость. Одним из способов защиты данных сплавов от агрессивного воздействия, например, хлоридсодержащей среды является создание на их поверхности защитных покрытий, ограничивающих доступ коррозионно-активных агентов к материалу. Покрытие должно обладать высокой химической стойкостью и исключать проникновение среды к защищаемому сплаву.

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) – один из перспективных и востребованных способов нанесения оксидных слоев с широким спектром функциональных свойств. Более того, пористая структура формируемых ПЭО-покрытий позволяет использовать защитные слои в роли матрицы для последующего внедрения ингибирующих коррозию веществ – для повышения функциональных свойств изделий путем достижения эффекта самовосстановления.

Представленный в книге стратегический метод реализации направленной модификации поверхности заключается в формировании плазменным электролитическим

оксидированием гетерооксидных слоев заданной структуры и состава, с последующим внедрением в покрытие ингибиторов коррозии (непосредственно в поры ПЭО-слоя или путем инкапсулирования в специальные разработанные наноконтейнеры), а также полимеров. Такие гибридные слои обеспечивают реализацию активной защиты от коррозии и препятствуют интенсивной деградации материала в агрессивной среде.

Предлагаемый в книге подход к формированию антикоррозионных слоев основывается на выборе эффективных ингибиторов методом *in situ* – с использованием комплекса локальных сканирующих методов анализа (метода сканирующего вибрирующего зонда, SVET, и метода сканирующего ионоселективного электрода, SIET) для анализа и контроля уровня усиления противокоррозионной защиты гибридных smart-покрытий на сплавах. Зондовые методы SVET/SIET применяются для установления электрохимических процессов на мезо- и микроуровне, связанных с диффузией ионов в поверхностных слоях материала. Посредством сканирования микроэлектродом исследуемой поверхности может быть получена информация о влиянии локальных гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей на характер проводимости, а следовательно, на интенсивность процессов переноса заряда, происходящих на границе раздела фаз. Понимание механизма коррозионных процессов на поверхности материалов на основе магния или алюминия позволяет разработать защитные слои, обладающие эффектом самозалечивания, расширяющие область применения функциональных и конструкционных материалов. Процесс формирования гибридных smart-покрытий основывается на ранее разработанных подходах и новых результатах, полученных международными научными коллективами и авторами настоящей монографии.

В книге экспериментально доказано, что сочетание ПЭО-покрытия с ингибиторами представляет собой перспективное и многообещающее решение для улучшения коррозионной стойкости и повышения эффективности использования материала в различных агрессивных средах. Внедрение ингибиторов в ПЭО-покрытие, особенно в качестве отдельного слоя, обеспечивает дополнительный защитный барьер от коррозии, тем самым продлевая срок службы обрабатываемого материала. Работы в этой области позволяют совершенствовать способы включения ингибиторов в состав защитного слоя, проводить оптимизацию процессов нанесения покрытий и тем самым расширять область применения материала в различных отраслях, где требуются прочные и стойкие к коррозии материалы.

Авторы показали, что для обеспечения синергетического эффекта при формировании гибридного покрытия (включающего несколько составляющих различной химической природы) и длительной эффективности ПЭО-покрытий после модификации ингибиторами требуется установление взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных структур с использованием комплекса физико-химических методов исследования. Необходимо изучение влияния различных концентраций ингибиторов, методов импрегнации (инкапсулирования) и последующих методов обработки (герметизации наноконтейнеров с ингибитором) для существенного повышения защитных свойств такой сложной комбинированной системы. Разумеется, при выборе ингибитора коррозии магниевых и алюминиевых сплавов необходимо уделять внимание вопросам экологической безопасности синтезируемых веществ и биосовместимости природных соединений. Именно такой подход способствует устойчивому развитию направления по созданию новых без-

опасных материалов и гарантировать внедрение в различные сферы промышленности и медицины функциональных материалов на основе магния или алюминия.

Книга состоит из Введения, четырех глав и Заключения. В первой главе отражены научные основы и принципы формирования самозалечивающихся покрытий, представлен скрининг ингибиторов коррозии для магниевого сплава, с помощью комплекса взаимодополняющих физико-химических методов определена эффективность ингибиторов, проведена оценка совместимости ингибиторов с матрицей защитного ПЭО-покрытия. Во второй главе представлены способы создания на сплаве магния биосовместимых ингибиторсодержащих покрытий, обладающих свойством самозалечивания, обозначены методики изучения их состава, антикоррозионных свойств, электрохимической активности на микро- и мезоуровне. Третья глава посвящена использованию альтернативных способов создания покрытий с функцией активной защиты от коррозии на магнии и его сплаве. Описаны способы внедрения ингибитора коррозии в пористую матрицу ПЭО-покрытия, в структуру пленки из слоистых двойных гидроксидов, а также в наноконтейнеры в виде галлуазитных нанотрубок; способы усиления защитных свойств сформированных антикоррозионных слоев. В четвертой главе рассмотрен способ формирования самозалечивающихся покрытий на сплаве алюминия, показана эффективность различных ингибиторов коррозии, входящих в состав защитного слоя. Таким образом, в данной книге представлены разработанные авторами новые методики по формированию эффективных антикоррозионных гибридных smart-покрытий, обладающих свойством самозалечивания.

Настоящая работа нацелена на решение задачи в рамках Стратегии научно-технического развития Российской Федерации – получить научные и научно-технические результаты в области разработки «новых материалов», перспективных для применения в различных отраслях науки и техники. Новые подходы к дизайну и формированию защитного слоя на поверхности данных сплавов позволят увеличить эффективность их использования в науке и технике, что в свою очередь будет способствовать развитию внутреннего рынка РФ и обеспечению технологического суверенитета нашей страны.

Коллектив авторов данной монографии опубликовал более 100 научных работ (включая более 10 патентов РФ), посвященных дизайну и свойствам новых smart-систем на поверхности конструкционных и функциональных материалов из магниевых и алюминиевых сплавов. Авторский коллектив принял участие в более чем 40 научных конференциях по направлению способов защиты функциональных материалов. Данная работа является практически значимым обобщением исследований предыдущих лет и включает новейшую информацию по возможным способам создания самозалечивающихся покрытий.

DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0/chapter1

ГЛАВА 1

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

1.1 Принципы функционирования покрытий с активными защитными свойствами

Серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы выступают в роли конструкционных и функциональных материалов, является коррозия. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования. Глобальная годовая стоимость экономических потерь от разрушения материалов в результате коррозии может достигать триллионов долларов. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деструкции материалов, необходимо разработать такие технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия, но и расширить область практического применения материалов.

В настоящее время существуют различные способы, снижающие интенсивность процесса коррозии металлов и сплавов. Например, формирование защитных покрытий [1–5], обработка ингибиторами коррозии [2,6–10]. Для антикоррозионной защиты применяют различные типы композиционных покрытий [2,3,9,11–15] (сформированные в том числе с использованием неорганических соединений [3,11,13] и органических полимеров [2,16–18]), гидрофобные покрытия [12,14,15] и покрытия, содержащие редкоземельные элементы [19,20]. Некоторые из ранее существовавших типов защитных слоев, такие как хроматные покрытия [21,22], токсичны. Учитывая все усиливающееся влияние деятельности человека на природную среду, крайне важно использовать экологически чистые вещества и покрытия, которые будут эффективно защищать материал, не нанося вреда окружающей среде.

Для защиты вентильных металлов, к которым относится магний, алюминий и титан, может быть использован метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [4,23–28]. Формирование покрытия происходит в водном растворе электролита при высоком значении напряжения, вызывающего протекание плазменных микроразрядов на

поверхности обрабатываемого материала [1,2,4]. Такие слои не являются токсичными, обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к защищаемому материалу [29]. Методом электрохимической импедансной спектроскопии показано, что в результате формирования ПЭО-покрытия уровень антикоррозионной защиты увеличивался на два порядка в сравнении с образцом из сплава магния без покрытия [30]. В процессе формирования покрытий методом ПЭО в составе защитного слоя могут быть сформированы различные фазы (включая биосовместимые вещества, такие как гидроксиапатит (НА) [4,31]) за счет плазмохимического синтеза при взаимодействии компонентов электролита и обрабатываемой подложки материала. Несмотря на антикоррозионные свойства ПЭО-покрытий, высокая пористость внешних слоев снижает защитные свойства покрытия в целом, обеспечивая постепенное проникновение агрессивной среды к металлической поверхности, что, в конечном итоге, приводит к образованию питтингов и деструкции материала. Поэтому пористую часть защитного слоя необходимо функционализировать с целью улучшения необходимых характеристик.

ПЭО-покрытие имеет развитую поверхность, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для импрегнирования различных функциональных веществ, например ингибиторов коррозии или биоактивных и биоинертных соединений [32]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [33]. В работе [34] авторы обрабатывали ПЭО-слой, сформированный на магниевом сплаве, фторполимерным материалом для повышения гидрофобности покрытия. В другой работе [35] авторы сформировали на магниевом сплаве гибридное ПЭО-покрытие с включением многостенных углеродных нанотрубок и дополнительным слоем поликапролактона. Был зафиксирован рост коррозионной стойкости, улучшение механических и прочностных характеристик сплава.

Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения их целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к деструкции обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией активной коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный (защитный) слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Подобные антикоррозионные покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [7,8,10,15,32,36–38].

Необходимой составляющей таких smart-покрытий является действующее активное вещество, подавляющее разрушение сплава, – ингибитор коррозии. Ингибиторы используются для защиты от коррозии металлов в различных отраслях, таких как транспорт, энергетика и химическая промышленность. Действие ингибиторов коррозии магния в водной среде обусловлено адсорбцией вещества на поверхности защищаемой подложки и последующим химическим взаимодействием с металлом, оксидным слоем или продуктами коррозии с образованием малорастворимых соединений, предотвращающих дальнейшее развитие коррозии [39].

Следует отметить, что выбор эффективных ингибиторов коррозии для защиты сплавов магния и алюминия представляет довольно трудоемкую задачу, что связано

с высокой реакционной способностью магния в водной среде, а также алюминия в хлоридсодержащих средах [40–42]. Например, в работе [43] тестировали более 150 различных веществ (включая органические и неорганические соединения) в качестве потенциальных ингибиторов коррозии для различных сплавов магния в солевом 0,5 масс.% растворе NaCl. Ингибирующее действие оказали только 15 веществ, из которых более 60 % были квалифицированы как экологически вредные, канцерогенные или токсичные.

Следует отметить, что использование эффективных и нетоксичных ингибиторов коррозии является одним из самых простых и практичных методов повышения коррозионной стойкости сплавов [44].

При разработке способов антикоррозионной защиты проводится тестирование различных ингибиторов [2,45–48]. Среди неорганических ингибиторов для сплавов магния используются фосфаты [49], ванадаты [50], молибдаты [51], нитраты [52], хроматы [53] и соли редкоземельных элементов, например соли церия [54,55].

Органические соединения, такие как аминокислоты, спирты и амины, являются потенциальными ингибиторами коррозии магниевых сплавов. Некоторые из них продемонстрировали защитный эффект, в том числе 8-оксихинолин (8HQ) [2,56,57], бензотриазол (BTA) [18,58] и додецилсульфат натрия [59]. Среди органических соединений, которые могут быть перспективными ингибиторами коррозии магния в водных средах, следует особо выделить основания Шиффа, широко используемые в настоящее время в медицине благодаря своей хорошей биологической активности [60–62].

Разработка новых технологий создания самовосстанавливающихся покрытий позволит существенно продвинуться в деле защиты материалов от коррозионного воздействия окружающей среды (воздуха, дождя, морской воды или плазмы крови человека) [32]. Дополнительное введение в состав ПЭО-слоя наноконтейнеров, заполненных ингибитором коррозии, дает возможность формировать помимо вышеуказанных преимуществ активную антикоррозионную защиту [63]. В настоящее время ведутся работы, направленные на формирование и изучение свойств защитных слоев с функцией самовосстановления, комбинирование ингибиторов коррозии, добавление их в состав ПЭО-покрытий; разрабатываются новые тесты и методики проверки эффективности этих ингибиторов коррозии; проводятся исследования, нацеленные на определение механизма защиты и самовосстановления покрытий, импрегнированных ингибиторами [64–75]. Разрабатываются альтернативные способы внедрения в состав покрытия активных компонентов, способствующих подавлению коррозионного процесса, устанавливаются механизмы и эффективность действия ингибиторов коррозии (**рис. 1.1**). Покрытия, сформированные методом ПЭО, благодаря особенностям строения способны служить базой для создания различного типа функциональных композиционных слоев, включающих в свой состав в том числе материалоспецифические ингибиторы коррозии. Бесспорно, что разработка прорывных методов и технологий формирования покрытий с функцией self-healing будет способствовать развитию сферы защиты материалов от коррозионной деградации, вызванной агрессивным действием различных сред: воздуха, атмосферных осадков, морской воды различной солености, организма человека (для имплантационных материалов).

Подход, лежащий в основе создания самозалечивающихся покрытий, заключается в том, что такие защитные слои должны не только служить барьером от внешнего воздействия, но и реагировать на изменения в собственной внутренней структуре, сочетая

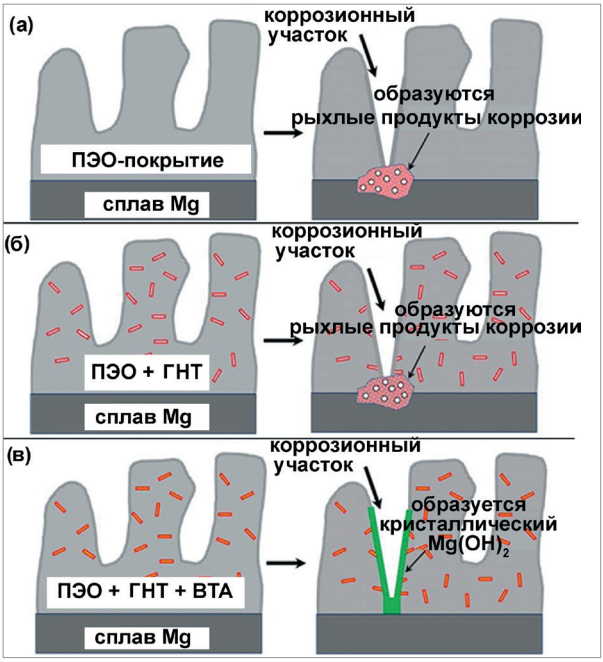


Рис. 1.1. Механизм коррозионной деградации и защитного действия покрытий на сплаве магния AM50 в растворе NaCl: (а) базовое ПЭО-покрытие, (б) ПЭО+ГНТ – ПЭО + галлуазитные нанотрубки, (в) ПЭО+ГНТ+ВТА – ПЭО + галлуазитные нанотрубки + бензотриазол [10]]

механизмы защиты от повреждений и восстановления целостности покрытия. Разрабатываются самовосстанавливающиеся покрытия с наноконтейнерами для ингибиторов коррозии (**рис. 1.2**) [76,77]. Применение ингибиторов коррозии основано на том, что в процессе механического и/или коррозионного повреждения они активируются и взаимодействуют с незащищенным участком поверхности с образованием защитного слоя, продлевая тем самым срок службы материала (**рис. 1.3**).

В настоящее время изучены принципы действия многих ингибиторов, и каждый имеет определенные недостатки. Некоторые из них можно минимизировать путем внедрения ингибитора коррозии в структуру, играющую роль контейнера, т.е. путем капсулирования ингибитора. Однако использование наноконтейнеров зачастую ограничивается их низкой совместимостью с матрицей покрытия.

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: а) образование продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) образование защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [79].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для введения в них ингибиторов коррозии. Для таких пор характерны: 1) химическая и механическая стабильность, 2) совместимость с матрицей покрытия, 3) достаточная емкость (вместимость), 4) сохранность ингибитора, 5) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [77].

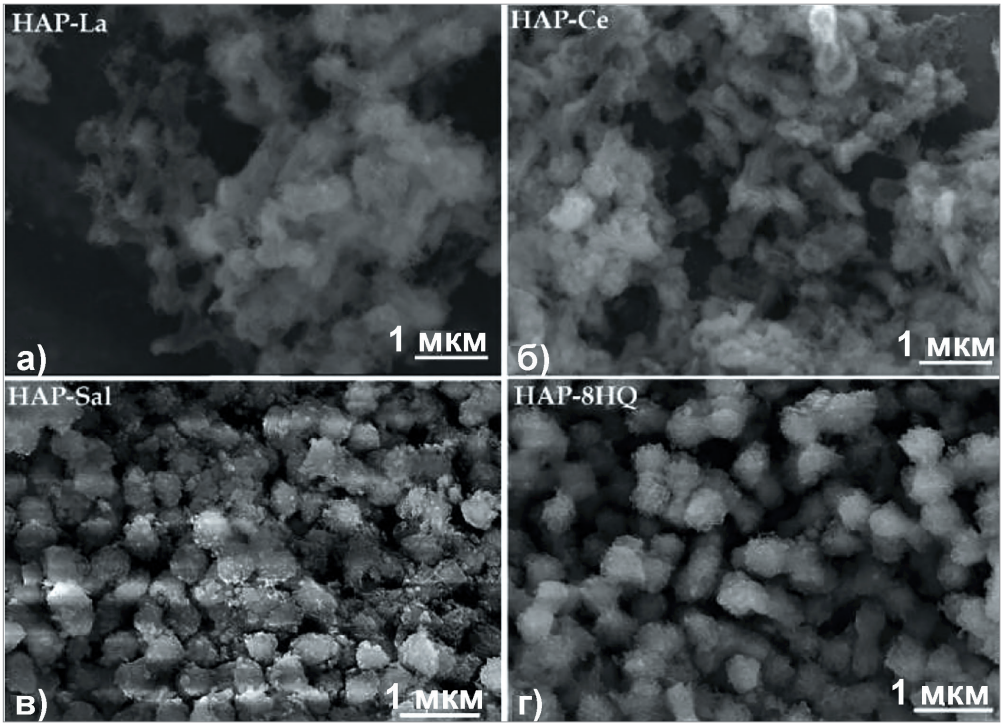


Рис. 1.2. СЭМ-изображения микрочастиц гидроксиапатита (HAP, hydroxyapatite microparticles), обработанных ингибиторами: (а) La^{3+}, (б) Ce^{3+}, (в) салицилальдоксим (Sal), (г) 8-оксихинолин (8HQ) [57]

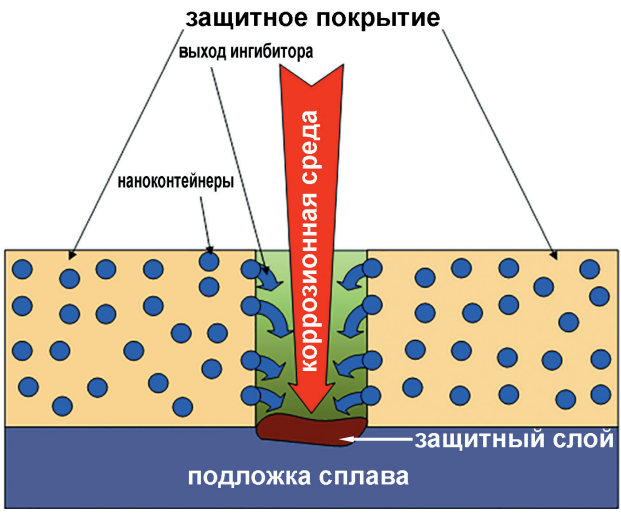


Рис. 1.3. Схема подавления коррозионного процесса за счет действия ингибитора, находящегося в составе защитного покрытия [78]

В настоящее время активно разрабатываются самозалечивающиеся покрытия для защиты магниевых и алюминиевых сплавов и повышения их коррозионных свойств [64,68,69,71–73,75,76]. При формировании таких покрытий используются химические вещества, способные снизить коррозионную активность материала, – хелатирующие агенты. Среди них наиболее известен упомянутый ранее 8-оксихинолин (8HQ) [80]. Процесс коррозии магниевого и алюминиевого сплавов приводит к изменению pH среды, что способствует образованию малорастворимых комплексов 8HQ с Mg при pH 9,4–12,7 и с Al при pH 4,2–9,8 [69]. В работе [69] изучали свойства 8HQ как ингибитора коррозионного процесса на поверхности магниевого сплава AZ31 (масс.%: Mg – 95,546; Al – 3,0; Zn – 1,0; Mn – 0,43; Si – 0,01; Cu – 0,01; Ni – 0,001; Fe – 0,003). Установлено, что 8HQ образует комплексные хелатные соединения, такие как $Cu(8HQ)_2$, $Al(8HQ)_3$, на поверхности металлов, играя важную роль в ингибировании металлической коррозии [70,71]. Действие ингибитора связано также с адсорбцией молекул 8HQ на поверхности, предотвращающей адсорбцию агрессивных ионов Cl^- и OH^-.

Результаты работ различных научных коллективов свидетельствуют о возможности формирования ингибиторсодержащих покрытий на базе многофункциональных слоев. Например, в работе [81] представлен процесс импрегнирования 8-оксихинолином слоистых двойных гидроксидных покрытий на сплаве магния. Эти покрытия даже после 30 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl показали более высокую коррозионную стойкость, чем покрытие, не содержащее ингибитор. Авторами статьи [82] на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия была сформирована пленка из слоистого двойного гидроксида с целью дальнейшей импрегнации ингибитором коррозии (бензотриазолом). Детальный анализ антикоррозионных свойств материала с таким покрытием показал высокую эффективность защиты обрабатываемого магниевого сплава. В работе [83] также была сформирована на ПЭО-покрытии структура из слоистого двойного гидроксида, но с целью дальнейшей импрегнации салицилат-ионом. Установлены высокие антикоррозионные характеристики полученного композиционного слоя и его антибактериальные свойства против золотистого стафилококка.

Было обнаружено положительное влияние 8HQ на коррозионную активность сплава AZ31 путем создания гибридного золь-гель-покрытия с внедрением в его состав ингибитора коррозии [69]. Данный эффект обусловливается формированием малорастворимого устойчивого комплексного соединения $Mg(8HQ)_2$, блокирующего протекание коррозионного процесса в областях микродефектов и микропор в золь-гель-пленке.

Проведенный в работе [84] сравнительный анализ свойств ПЭО-слоев, сформированных на магниевом сплаве AZ31 в щелочно-силикатном электролите без добавления и с добавлением наночастиц ZrO_2, показал, что при выдержке данных покрытий в 0,05 М растворе 8-оксихинолина в течение 72 ч на поверхности ПЭО-покрытия без добавления наночастиц образуются цветковидные структуры 8-оксихинолината магния ($Mg(8HQ)_2$). В результате формирования таких структур существенно улучшается коррозионная стойкость магния. На образцах с ПЭО-слоем, полученным в ZrO_2-содержащем электролите, подобные соединения отсутствуют. Это объясняется тем, что в результате введения наночастиц однородность морфологии поверхности повышается и адсорбция ионов $C_9H_6NO^-$ при выдержке образцов в растворе ингибитора затруднена.

В работе [85] исследованы поверхностные слои, полученные на сплаве магния сочетанием метода плазменного электролитического оксидирования и обработки 8-окси-

хинолином. Образцы с ПЭО-покрытием погружали при 298 K в раствор 8-оксихинолина в этаноле с концентрацией 0,05 M и 0,1 M 8HQ и выдерживали в этой среде в течение 1 и 2 сут. Оказалось, что с увеличением концентрации 8HQ и времени выдержки образца существенно увеличивалась электрохимическая стабильность полученных поверхностных слоев, что вызвано повышением уровня защитных свойств за счет взаимодействия органических и неорганических частей покрытия. Авторы [85] предполагают, что слой $Mg(8HQ)_2$, сформированный на неорганической поверхности, может быть использован в биосенсорах, биоаналитических устройствах, в промышленном катализе. 8-оксихинолинат магния также обладает антиоксидантным действием, что может способствовать применению материала с таким покрытием в медицине.

Целью исследования [86] было определение электрохимических и фотокаталитических свойств поверхностных слоев, полученных плазменным оксидированием в электролитах с добавлением наночастиц TiO_2 и SnO_2 и подвергнутых последующей обработке в ингибирующих растворах. Постобработка представляла собой выдержку образцов в течение 1 сут при 298 K в различных этанольных растворах, содержащих 0,05 M 8HQ; 0,05 M 8HQ/0,01 M 2-аминопиридина; 0,05 M 8HQ/0,01 M 2-аминофенола. В результате обнаружено, что введение ингибирующих агентов способствует повышению фотокаталитической и снижению электрохимической активности полученных покрытий.

Для создания нового композиционного антикоррозионного защитного покрытия на поверхности сплава магния ZK30 в работе [72] добавляли Ce^{3+} и 8HQ в пористую оксидную золь-гель-пленку. Эффективность коррозионной защиты подтверждена методами локальной электрохимической импедансной спектроскопии и сканирующего вибрирующего зонда. Было установлено, что в результате постепенного проникновения коррозионного раствора через микродефекты на поверхности покрытия образуются MgO и $Mg(OH)_2$, частично блокирующие поры и предотвращающие прохождение коррозионно-активной среды через тонкий барьерный слой. Данный эффект усиливается присутствием ионов церия благодаря дополнительному формированию стабильного и малорастворимого гидроксида церия.

Ингибирующее воздействие додецилбензенсульфоната и 8HQ на коррозионное поведение магниевого сплава AZ91D в коррозионно-активном растворе (ASTM D1384-87) было исследовано методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации [73]. Доказано, что 8HQ эффективно защищает магниевый сплав от коррозии, тогда как для додецилбензенсульфоната зафиксированный ингибирующий эффект быль не столь значителен.

Установлено уменьшение скорости коррозии магниевого сплава GW103, содержащего редкие земли (масс.%: Y – 10,4; Gd – 3,3; Zr – 0,46), при использовании ингибиторов коррозии, включающих алифатические и ароматические карбоксилаты и неорганические соли [74].

В работе [75] исследовали влияние 8HQ на свойства анодных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности магниевого сплава AZ91. Добавляя 8HQ в состав электролита для МДО, наблюдали увеличение коррозионного сопротивления покрытий методом потенциодинамической поляризации. Авторами установлено, что 8HQ участвует в формировании покрытия и изменяет его цвет.

Для антикоррозионной защиты алюминия в работе [64] использовался новый способ формирования в полиэлектролитных растворах наноструктурного покрытия, вклю-

чающего ингибитор коррозии 8HQ и наночастицы диоксида титана. При облучении ультрафиолетом, в результате которого происходит изменение электронной плотности TiO_2, поврежденная область «самозалечивается» с образованием хелатного комплекса. Данный метод подходит для создания покрытий, работающих по типу self-healing, и на поверхности магниевых сплавов.

Таким образом, разработка способов создания покрытий, обладающих свойствами самозалечивания (самовосстановления) после коррозионного и/или механического повреждения, является современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от коррозионного разрушения. Один из возможных механизмов реализации таких свойств защитных слоев заключается в активации ингибитора коррозии, находящегося в составе покрытия, за счет изменения pH в результате протекания коррозионных процессов и последующем подавлении интенсивной деградации материала. Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния и алюминия (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес), может существенным образом продвинуть их использование в различных отраслях промышленности. Стоит отметить, что в литературе мало исследований, направленных на создание самозалечивающихся защитных слоев с использованием метода плазменного электролитического оксидирования.

Для разработки способов модификации поверхности материалов необходимо установление взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных слоев на сплавах магния. Решение этой задачи обеспечивается посредством локальных электрохимических методов исследования, а именно: метода сканирующего вибрирующего зонда (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET).

SVET – популярный и мощный электрохимический метод, который позволяет оценить эффективность ингибитора коррозии, обнаружить коррозионную активность, исследовать развитие дефектов в покрытиях в результате деградации материала и интенсивность электрохимических процессов на микроуровне. Полученная с использованием данного метода информация по распределению локальной плотности тока помогает понять механизм коррозии образца с защитным слоем, а также способность ингибитора подавлять процесс коррозии сплава в области поврежденного участка поверхности [32].

SIET – прецизионный метод изучения электрохимической активности материала, основанный на микропотенциометрии. SIET определяет изменение концентрации определенного иона, образующегося или участвующего в процессе коррозии материала [87]. Таким образом, комбинация методов SVET и SIET дает полную информацию о характере и механизме процесса коррозии, что необходимо для формирования антикоррозионного многофункционального слоя, надежно защищающего материал [88].

В данной главе предложена оригинальная методика, позволяющая выбрать наиболее эффективный для защиты материала ингибитор коррозии. Для успешного формирования гибридных smart-покрытий необходимо получить фундаментальные знания о характере взаимодействия металлической поверхности материала с выбранным ингибитором и установить механизм его активного действия. Такой подход в исследовании поверхности материала, находящегося в контакте с различными коррозионно-активными средами, сочетает использование общепринятых электрохимических методов исследо-

вания (как постоянно-, так и переменнотоковых: метода потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии), гравиметрии, волюмометрии, электрохимических сканирующих зондовых методов, а также методов анализа химического состава защитных слоев.

1.2 Научные подходы к решению задачи создания покрытий с функцией самозалечивания

Магний и его сплавы обладают низкой плотностью [89], высокой удельной прочностью [90] и отличной технологичностью в обработке, что делает данный материал перспективным для использования в науке и технике. Более того, магний является биогенным, биологически значимым элементом человеческого тела, что позволяет использовать его для биомедицинских целей [91–97]. Однако при всех достоинствах магния у него есть главный недостаток, ограничивающий его применение, – низкая коррозионная стойкость [30,39,98–101]. Активная коррозия возникает при контакте магниевых сплавов с водой или другими коррозионными средами [102]. Это отрицательно влияет на механические свойства материала, вызывая утончение самого металла и увеличение количества оксидов, что может привести к повреждению конструкции [103]. Из-за высокой электрохимической активности магниевых сплавов возникают проблемы при использовании данных материалов в целях изготовления биорезорбируемых имплантатов. Быстрое разрушение такого имплантата может привести к тому, что процесс регенерации костной ткани не успеет завершиться до момента нарушения механической целостности материала. Кроме того, при коррозионной деградации магния происходит образование водорода, который будет провоцировать воспалительные процессы в месте внедрения имплантата и, соответственно, повышать риски при постимплантационной реабилитации [104]. Высокая коррозионная активность магния заставила авторов книги выбрать в данной главе именно магниевый сплав в качестве примера для описания стратегии формирования самозалечивающегося покрытия.

Применение ингибиторов коррозии для защиты магния и его сплавов позволяет контролировать скорость деградации материала. Поэтому исследованиям, направленным на создание новых ингибиторов коррозии магниевых сплавов, уделяется особое внимание. Например, в работе [105] в результате реакции конденсации изатина с фенилгидразинами были синтезированы нетоксичные ингибиторы коррозии – основания Шиффа с целью использования их для уменьшения скорости коррозии магниевого сплава в хлоридсодержащей среде. Полученные вещества оказали хорошее ингибирующее действие на коррозию сплава AZ91D в 0,5 масс.% растворе NaCl.

Как было сказано выше, одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий и перспективными в этом направлении считаются слои, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Покрытия, получаемые данным способом, обладают

высокой пористостью, что может быть использовано для дальнейшей модификации защитного слоя. Так, применение ингибиторов в комбинации с защитным покрытием позволяет значительно снизить негативное разрушающее воздействие коррозионной среды [2,48,82,106]. Использование пористых ПЭО-покрытий в качестве матрицы для внедрения ингибиторов коррозии позволяет загрузить химические агенты в поры защитного слоя и сформировать дополнительный барьерный слой на поверхности магниевого сплава, снижающий вероятность проникновения агрессивных хлорид-ионов к подложке материала. Сформированная матрица покрытия может быть чувствительна к изменению pH среды, что позволит реализовать эффект самозалечивания за счет высвобождения ингибитора в процессе коррозии и его диффузии в зону разрушения [2,48,82].

Тем не менее некоторые ингибиторы, используемые для замедления процесса коррозионного разрушения, являются токсичными (например, хроматы, ванадаты, вольфраматы и др.) [39,43]. Соответственно, возникает необходимость поиска «зеленых», экологичных, биосовместимых и эффективных ингибиторов коррозии, потенциально перспективных для использования в медицине. Для этих целей подходят ингибиторы на основе карбоновых кислот (фумаровой, гликолевой, глюконовой, яблочной, лимонной и т.д.) [8,43]. Эффективность карбоксилатов для подавления коррозионного процесса сплавов магния мало исследована. Есть работы, связанные с применением глюконата в качестве ингибитора для стали и сплавов алюминия [107–111], использование же гликолята для широкого ряда магниевых сплавов изучено недостаточно [43]. Важным условием выбора эффективного ингибитора коррозии является совместимость данного вещества с матрицей сформированного защитного слоя. Публикации, связанные с оценкой возможности использования вышеупомянутых ингибиторов коррозии для модификации ПЭО-слоя, сформированного на сплаве магния, нам неизвестны.

В работе, представленной в данном разделе, использовался магниевый сплав МА8 (состав по ГОСТ 14957-76, масс.%: Mn – 1,3–2,2; Ce – 0,15–0,3; Mg – остальное) и сплав магния Mg–0,8Ca (в масс.%: Ca – 0,8; Mg – остальное). В качестве исследуемых ингибиторов выступали фумарат натрия ($NaOOCC_2H_2COONa$, FumNa), гликолят натрия ($CH_2(OH)COONa$, GliNa) и глюконат натрия ($HOCH_2(CHOH)_4COONa$, GluNa). Чистота реактивов 99,9 %, производство Sigma-Aldrich, Германия. Коррозионной средой являлся 0,9 масс.% раствор NaCl (физиологический раствор).

Перед проведением коррозионных испытаний, направленных на оценку эффективности действия ингибитора, образцы магниевого сплава размером 1,5 × 2,0 × 0,15 мм обрабатывали с использованием мелкозернистых карбидокремниевых шлифовальных кругов различной зернистости с поэтапным уменьшением зерна до Р1000 (размер зерна: 14–20 мкм). Далее образцы были промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для определения способности выбранного ингибитора к подавлению процесса деградации сплава материал испытывали на выдержку в трех коррозионных средах – в 0,9 масс.% растворе NaCl, не содержащем ингибитор коррозии (для сравнения), и с добавлением ингибитора в концентрациях 0,05 М и 0,1 М (для определения влияния концентрации на эффективность действия ингибитора). Скорость коррозии образцов в исследуемых средах определяли волюмометрическим (на основании определения объема водорода, выделившегося в процессе коррозии сплава магния)

и гравиметрическим методами (на основании определения изменения массы образца в результате процесса коррозии сплава магния). Для проведения волюмометрических тестов образцы сплава общей площадью 32,4 см^2 были помещены в эвдиометр (Art. Nr. 2591-10-500 from Neubert-Glas, Германия) с исследуемой коррозионной средой. Испытания образцов проводили в течение 7 сут согласно. Объем выделившегося водорода определяли ежедневно. После выдержки образцы взвешивали и обрабатывали травильным водным раствором, содержащим 200 г·л$^{-1}$ CrO_3 и 2,5 г·л$^{-1}$ $AgNO_3$. После травления образцы также были взвешены для определения убыли массы после коррозионных испытаний.

Скорость коррозии, оцененную волюмометрическим методом (P_H), рассчитывали согласно уравнению (1.1):

$$P_H = 2{,}088 \cdot V_H, \tag{1.1}$$

где V_H (мл·см$^{-2}$·сут$^{-1}$) – скорость изменения удельного объема выделяющегося водорода в процессе коррозии образца.

Скорость коррозии, установленную гравиметрическим методом (P_W), рассчитывали по уравнению (1.2):

$$P_W = 2{,}1 \cdot \Delta W, \tag{1.2}$$

где ΔW (мг·см$^{-2}$·сут$^{-1}$) – скорость потери удельной массы образца в процессе коррозии.

Морфологию и структуру поверхностных слоев, сформированных в течение 7 сут выдержки сплава в хлоридсодержащей среде (с добавлением и без добавления ингибитора коррозии), а также распределение элементов по поверхности и поперечному сечению исследуемого образца изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

После выдержки образца в коррозионной среде (0,9% NaCl с добавкой ингибитора в концентрации 0,1 М) для дальнейшего исследования его поперечного сечения был изготовлен шлиф путем заливки эпоксидной смолы (ViaFix, Struers, Дания) в специальную форму диаметром 25 мм, в которую предварительно был помещен образец. Затем подготовленный образец шлифовали карбидокремниевой (SiC) бумагой с зернистостью от P600 до P1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) на дисках MD-Mol, MD-Nap и MD-Chem по методике, представленной в работе [2].

1.2.1 Изучение коррозионного процесса на примере сплава МА8

СЭМ–ЭДС методы. Для демонстрации способности различных ингибиторов (фумарата натрия, глюконата натрия и гликолята натрия) в разной концентрации к подавлению процесса деградации сплава в коррозионно-активной среде на **рис. 1.4–1.7** представлены СЭМ-изображения и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава магния МА8 до и после его выдержки разной продолжительности в коррозионно-активной среде.

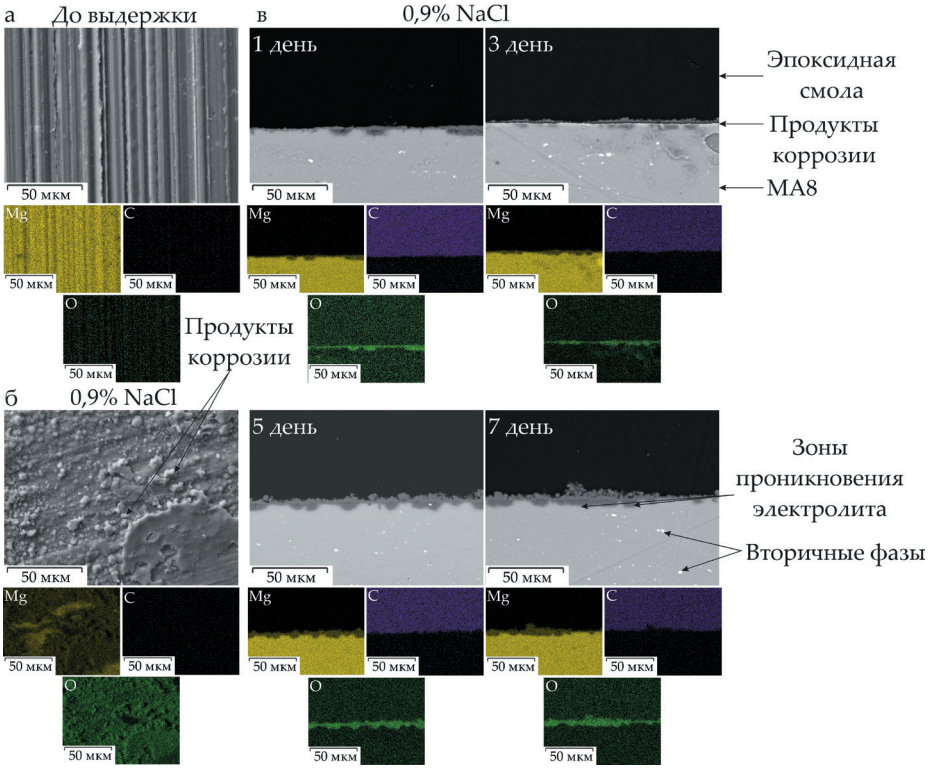


Рис. 1.4. СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 (а) до и (б) после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl; (в) СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl. Здесь и на рис. 1.5–1.7 приведены ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава

Рис. 1.4а представляет СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава магния МА8 до выдержки в коррозионно-активной среде. Для данного образца кроме магния зафиксировано распределение кислорода по поверхности сплава за счет формирования естественной оксидно/гидроксидной пленки. После 7 сут выдержки образца магниевого сплава в 0,9% растворе NaCl без ингибиторов коррозии отмечается существенное изменение морфологии поверхности (рис. 1.4б). Происходит формирование продуктов коррозии, включающих Mg и O. Хлоридсодержащие соединения не были установлены в результате ЭДС-анализа из-за высокой растворимости (например, растворимость хлорида магния в воде составляет 546 г/л (20 °C)), в результате чего данные вещества уходят из зоны реакции в процессе коррозионного разрушения.

В процессе воздействия агрессивной среды на образец сплава магния (рис. 1.4в) участки коррозионного разрушения увеличиваются с возрастанием времени выдержки: агрессивная среда проникает через естественную оксидно/гидроксидную пленку, и формируется неоднородный и рыхлый слой продуктов коррозии толщиной 5–10 мкм. Увеличение толщины поверхностной пленки наблюдается на пятый день выдержки, когда

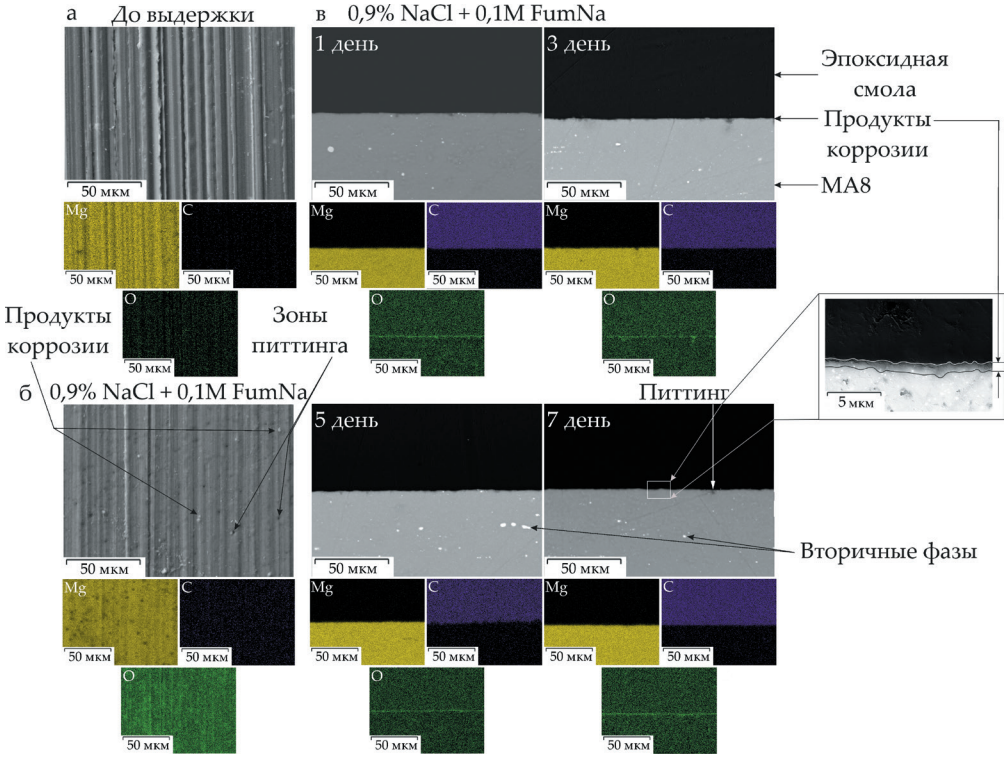


Рис. 1.5. СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 (а) до и (б) после 7 сут выдержки в среде 0,9% NaCl с добавлением фумарата натрия (FumNa) в концентрации 0,1 М; (в) СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов в течение 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде

происходит формирование зон коррозионного разрушения, свидетельствующее о высокой интенсивности деградации магниевого сплава в данной среде.

Добавление фумарата натрия в качестве ингибитора коррозии значительно снижает уровень деструкции сплава. Установлено значительно меньшее количество продуктов коррозии на поверхности образца (**рис. 1.5б**) в сравнении с образцом после выдержки сплава в растворе, не содержащем ингибитора (рис. 1.4б). Морфология поверхности сплава в результате выдержки образца в коррозионной среде изменяется незначительно (рис. 1.5а, 1.5б). Установлено формирование питтингов, отмеченных на СЭМ-изображении (рис. 1.5б). Магний и кислород равномерно распределены по поверхности сплава.

В процессе выдержки сплава магния в растворе 0,9% NaCl с содержанием 0,1 М фумарата натрия не наблюдается существенного роста коррозионной пленки (рис. 1.5в). Формирование поверхностного слоя происходит в первый день выдержки, о чем свидетельствует ЭДС-карта распределения кислорода. В дальнейшем толщина слоя практически не изменяется, при этом образуется небольшое число питтинговых разрушений. Сформированная оксидная пленка имеет небольшую толщину – до 2 мкм.

После выдержки образца магниевого сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия (0,1 М) на поверхности формируется микрокристаллический

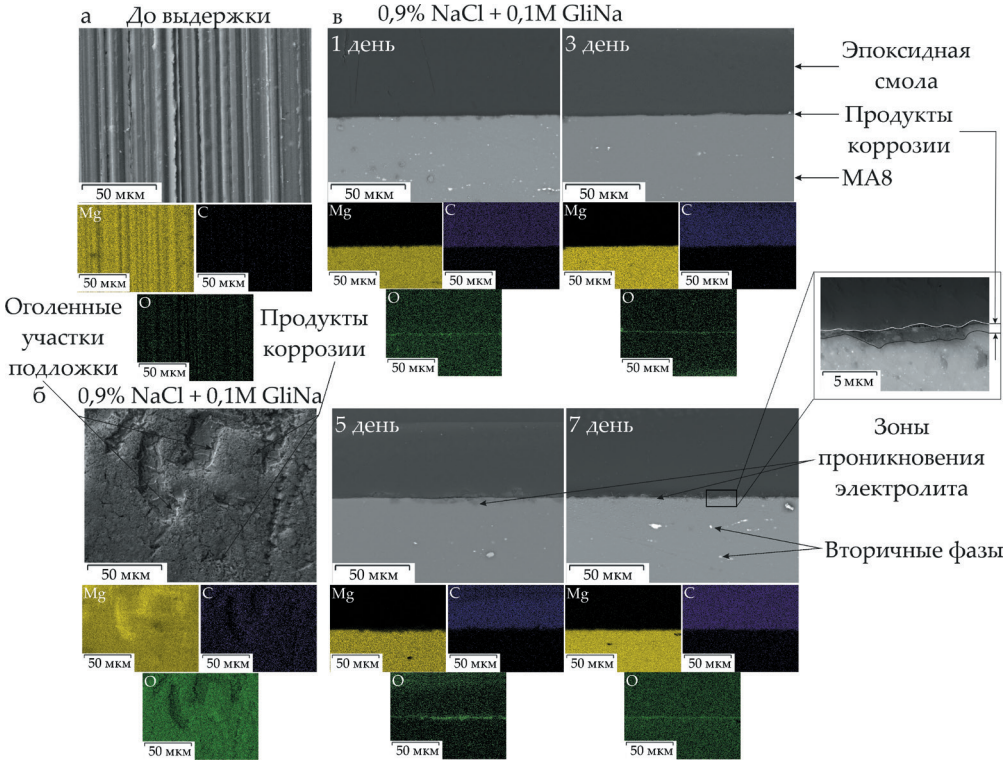


Рис. 1.6. СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 (а) до и (б) после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия (GliNa) в концентрации 0,1 М; (в) СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде

слой из продуктов коррозии (**рис. 1.6б**). На некоторых участках наблюдается деградация оксидной пленки (поверхность сплава оголяется), что усиливает процесс коррозии в данной области.

Изображения поперечных шлифов образцов, полученные после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия (0,1 М) (рис. 1.6в), демонстрируют коррозионную картину более интенсивного разрушения сплава по сравнению с выдержкой в растворе, содержащем фумарат натрия (рис. 1.5в). Основное формирование оксидного слоя происходит в первый день выдержки. В дальнейшем зона коррозионного разрушения увеличивается, что отчетливо проявляется на 5-й день пребывания сплава в агрессивной среде. На этом временном промежутке происходит деградация поверхностного слоя и проникновение хлоридсодержащей среды к подложке с последующим растворением сплава. Полученный результат может быть обусловлен плохой адгезией формируемых продуктов коррозии с матрицей образца. Толщина сформированной оксидной пленки составляет 2–3 мкм.

Выдержка образца магниевого сплава МА8 в 0,9% NaCl, содержащем глюконат натрия (0,1 М), сопровождается формированием на поверхности слоя продуктов коррозии с неоднородной структурой (**рис. 1.7б**). Происходит формирование и деструкция

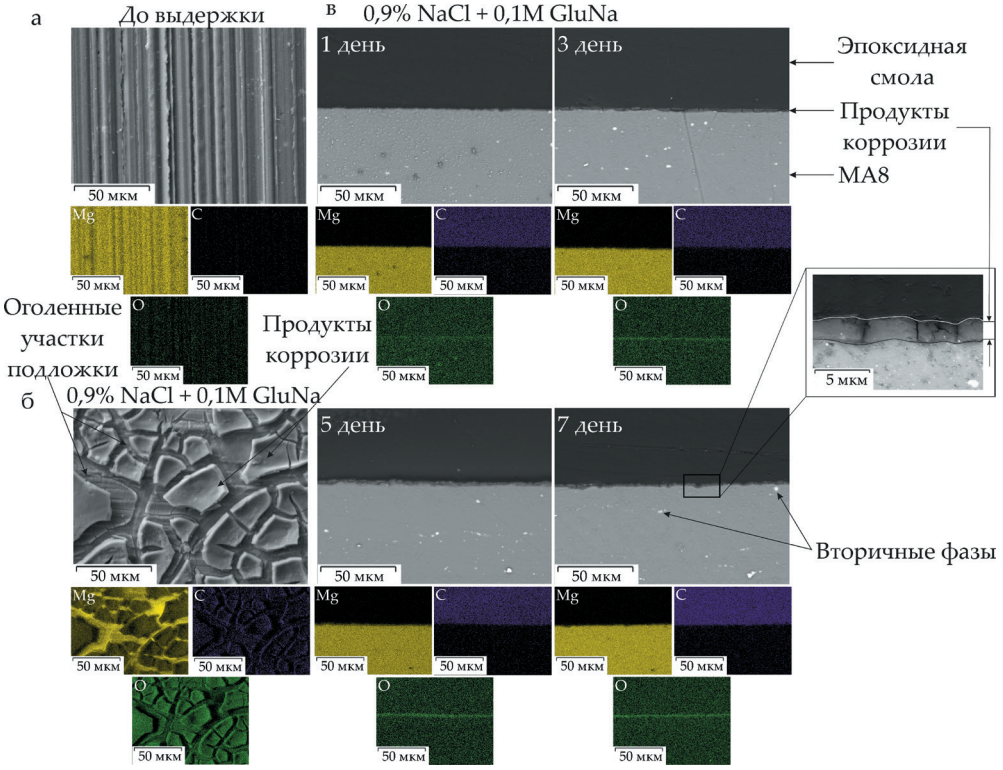


Рис. 1.7. СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 (а) до и (б) после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением глюконата натрия (GluNa) в концентрации 0,1 М; (в) СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде

поверхностной пленки, что приводит к появлению оголенных участков сплава. Коррозионное разрушение материала усиливается. Растрескивание слоя продуктов коррозии, возможно, объясняется внутренним механическим напряжением, которое возникает при образовании поверхностной пленки с такой структурой. Полученный результат указывает на более низкую ингибирующую способность глюконата в сравнении с фумаратом и гликолятом. Следует отметить, что у всех образцов, выдержанных в ингибиторсодержащих средах, в состав оксидного слоя входит углерод. Подобный результат может быть вызван адсорбцией органических ингибиторов, изменяющих состав, защитные свойства и кинетику образования защитного слоя.

Изображения поперечных шлифов образцов магниевого сплава МА8 после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в среде 0,9% растворе NaCl с 0,1 М глюконата натрия (рис. 1.7в), демонстрируют, что основное формирование оксидного слоя (порядка 5–6 мкм) происходит в течение первых трех суток выдержки. Далее толщина слоя практически не изменяется. Наблюдается формирование участков коррозионного разрушения, которые постепенно покрываются новым слоем продуктов коррозии. Такое обновление поверхностного слоя обеспечивает меньшую деструкцию сплава в сравнении с коррозионным поведением материала при выдержке в растворе, не содержащем ингибитора

(рис. 1.4 б, в). Таким образом, тесты в растворе хлорида натрия, проведенные методами СЭМ- и ЭДС-анализа, показали положительное влияние ингибиторов коррозии на снижение интенсивности деградации материала. Наилучшие ингибирующие свойства продемонстрировал фумарат натрия.

Оптическая микроскопия. На фотографиях образцов (**рис. 1.8, 1.9**) можно сравнить протекание процесса деградации поверхности образцов до и после 7 сут выдержки в исследуемых средах с разной концентрацией ингибитора.

Мы видим, что процесс коррозии в 0,9% растворе NaCl (рис. 1.8а, 1.9а) протекает неравномерно по всей площади образца. Основные зоны повреждений после выдержки находятся по краям образцов. После выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М (рис. 1.8б, 1.9б) на образцах не наблю-

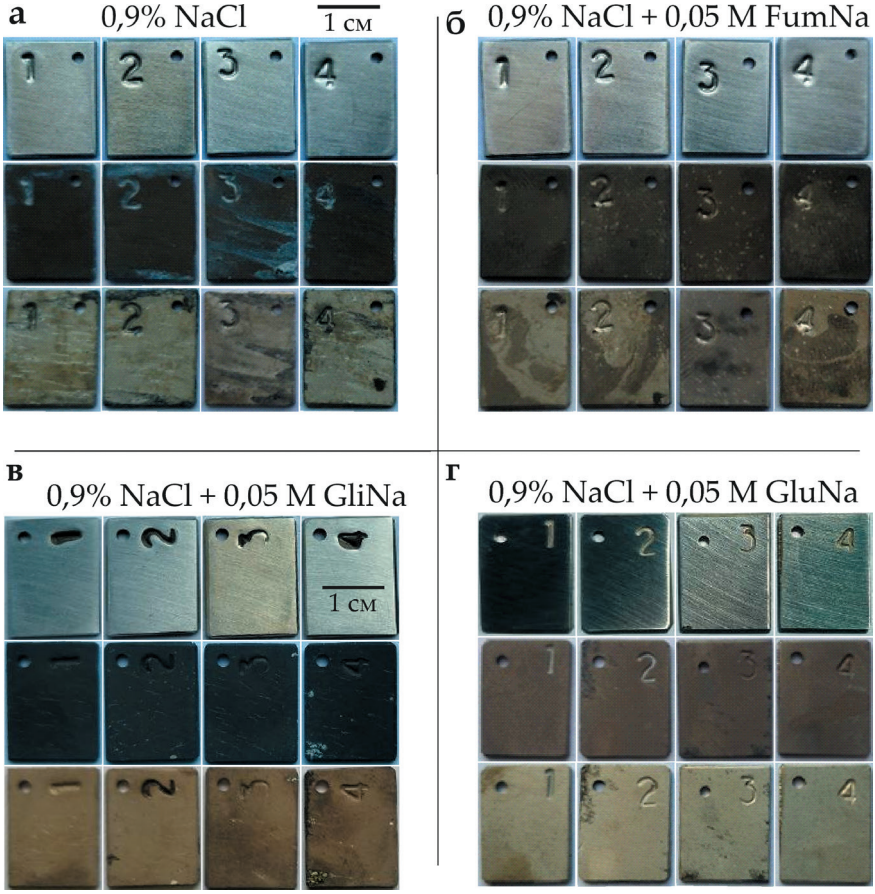


Рис. 1.8. Фотографии образцов до (верхняя панель) и после (средняя панель) недельной выдержки в 0,9% растворе NaCl (а) без ингибитора, с добавлением (б) фумарата натрия, (в) гликолята натрия и (г) глюконата натрия в концентрации 0,05 М, а также после травления с целью удаления продуктов коррозии (нижняя панель)

дается значительных участков, подвергнутых интенсивному процессу коррозии. После пребывания в 0,9% растворе NaCl с 0,05 М фумаратом натрия на поверхности образцов отмечаются питтинговые зоны (белые точки) с незначительным уровнем коррозионной деградации (рис. 1.8б). При концентрации в хлоридсодержащей среде 0,1 М фумарата натрия на поверхности образуется сплошная пленка без видимых участков коррозионной деструкции (**рис. 1.9б**). Добавка 0,05 М гликолята натрия в коррозионную среду (рис. 1.8в) уменьшила интенсивность воздействия раствора NaCl на поверхность магниевого сплава: снизилось количество и сократилась площадь зон сплава, подвергнутых растворению. Увеличение концентрации гликолята натрия в растворе с 0,05 М до 0,1 М приводит к формированию более однородного слоя продуктов коррозии (рис. 1.9в). Наличие глюконат-ионов в коррозионной среде незначительно изменяет коррозионное поведение сплава. На поверхности наблюдаются непокрытые участки с очагами коррозии.

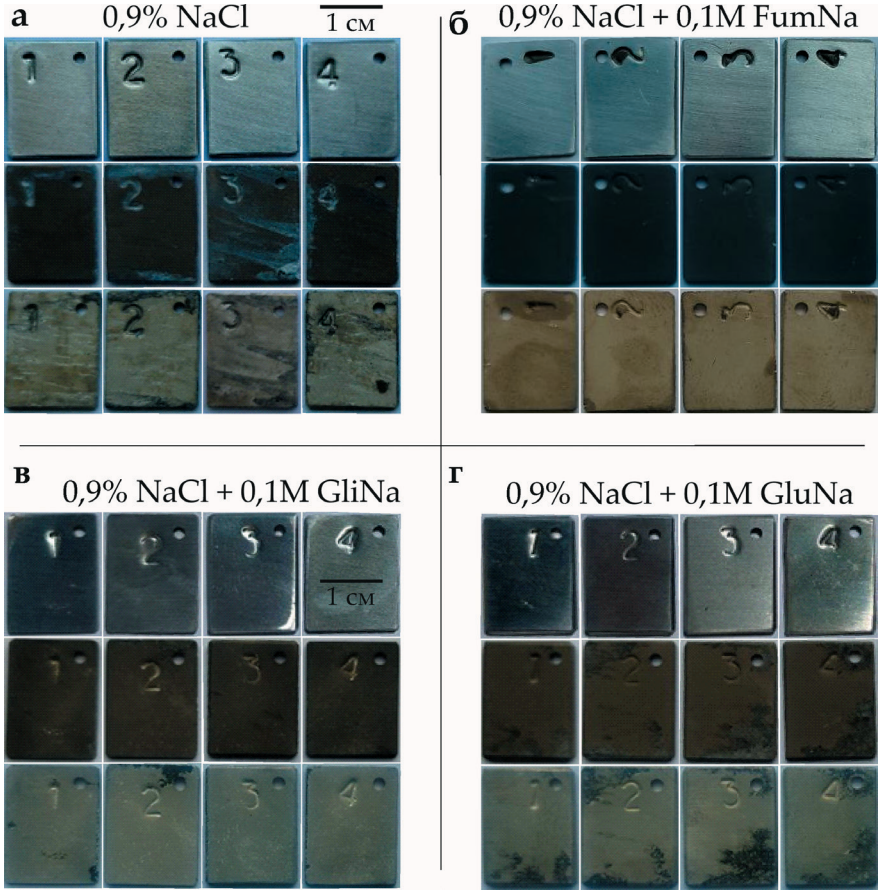
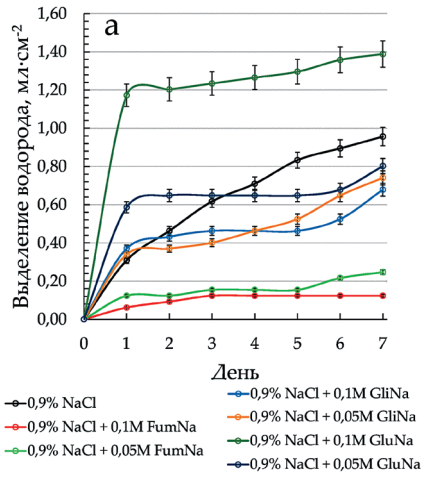
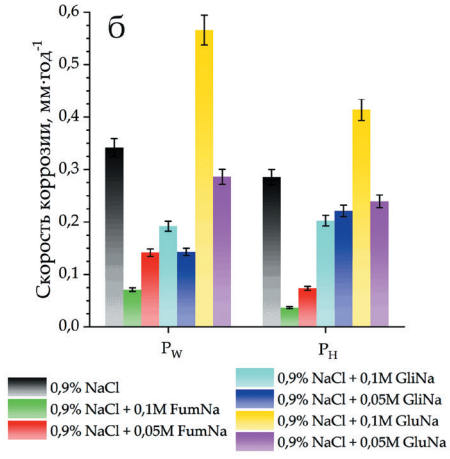


Рис. 1.9. Фотографии образцов до (верхняя панель) и после (средняя панель) недельной выдержки в 0,9 % растворе NaCl (а) без ингибитора, с добавлением (б) фумарата натрия, (в) гликолята натрия и (г) глюконата натрия в концентрации 0,1 М, а также после травления с целью удаления продуктов коррозии (нижняя панель)

Причем при использовании меньшей концентрации ингибитора (0,05 М) формируется более равномерная поверхностная пленка, снижающая негативное влияние хлоридов на процесс деградации материала (рис. 1.8г, 1.9г).

Гравиметрические и волюмометрические методы. На **рис. 1.10а** приведен график зависимости изменения удельного объема выделившегося в процессе коррозии сплава магния водорода от времени выдержки в хлоридсодержащей среде (в течение 7 сут). Для образцов в 0,9% растворе NaCl без ингибитора наблюдается равномерное выделение водорода в течение всего эксперимента, что говорит об отсутствии факторов, замедляющих процесс коррозии. Для образцов, выдержанных в 0,9% растворе NaCl с добавкой глюконата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М, выделение водорода происходит в основном в течение первых суток. Далее наблюдается незначительный прирост по объему H_2, связанный с формированием слоя продуктов коррозии. Для сплава магния в 0,9% NaCl с добавлением гликолята натрия основной процесс коррозии также наблюдается в первые сутки выдержки. В последующем интенсивность процесса коррозии увеличивается на четвертые-пятые сутки. Для образца, находящегося в растворе с фумаратом натрия, отмечается незначительное выделение водорода в течение первых трех суток выдержки, далее процесс замедляется. Действие данного ингибитора, направленное на снижение скорости коррозии, оказалось самым эффективным по сравнению с остальными. Увеличение концентрации фумарата натрия в растворе до 0,1 М способствует замедлению процесса коррозионной деградации материала.





На рис. 1.10б отражены значения скорости коррозии, измеренной гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами. Согласно полученным данным, добавление фумарата натрия в концентрации 0,1 М в хлоридсодержащий раствор значительно снижает скорость коррозионной деградации сплава магния: P_W = 0,07 мм·год$^{-1}$,

Рис. 1.10. (а) Изменение удельного объема выделившегося водорода в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением различных ингибиторов в концентрациях 0,05 и 0,1 М. (б) Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут выдержки образцов в агрессивном растворе

P_H = 0,04 мм·год$^{-1}$ в сравнении с P_W = 0,34 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,29 мм·год$^{-1}$ в растворе хлорида натрия без ингибитора. Коррозия сплава магния в среде, содержащей фумарат натрия в концентрации 0,05 М, также снижается за счет положительного действия ингибитора (P_W = 0,14 мм·год$^{-1}$; P_H = 0,07 мм·год$^{-1}$), но в меньшей степени. При добавлении 0,1 М глюконата натрия наблюдаются высокие значения скорости коррозии (P_W = 0,57 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,41 мм·год$^{-1}$), но, согласно графику изменения объема выделившегося водорода (рис. 1.10а), в основном в первые сутки выдержки материала, после которых идет существенное снижение значений данного параметра за счет формирования слоя продуктов коррозии. Поэтому при более длительных испытаниях образцов в данном растворе с ингибитором значение скорости коррозионной деградации может быть меньше, чем при выдержке образцов в среде, не содержащей глюконат натрия. Добавление гликолята натрия в различной концентрации (0,05 М: P_W = 0,14 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,22 мм·год$^{-1}$; 0,1 М: P_W = 0,19 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,20 мм·год$^{-1}$) и глюконата натрия с меньшей концентрацией (0,05 М: P_W = 0,29 мм·год$^{-1}$; P_H = 0,24 мм·год$^{-1}$) способствует снижению скорости деградации сплава магния по сравнению с коррозией в отсутствие ингибитора.

Согласно значениям скорости коррозии, установленной двумя методами, данные ингибиторы можно расположить в следующем ряду по уменьшению эффективности их действия: фумарат натрия → гликолят натрия → глюконат натрия. Полученные результаты указывают на возможность использования для сплавов магния этих ингибиторов с целью снижения интенсивности разрушающего действия хлоридсодержащей среды.

1.2.2 Анализ продуктов коррозии

Рентгенофазовый анализ (РФА) слоя продуктов коррозии, образовавшегося на поверхности сплава после 7 сут выдержки, проведен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с CuK_β-излучением при комнатной температуре. Измерения выполняли в диапазоне 2θ = 4°–80° с шагом 0,02°. Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

На **рис. 1.11** представлены результаты рентгенофазового анализа оксидно/гидроксидных пленок, сформированных на поверхности магниевого сплава (рис. 1.11а), и порошков ингибиторов (рис. 1.11б). На поверхности всех образцов после 7 сут выдержки в агрессивной среде установлено наличие магния как основного компонента сплава. Также присутствует оксид магния (периклаз) и гидроксид магния. На поверхности образцов, выдержанных в растворе 0,9% NaCl с добавлением ингибиторов, формируется новая фаза (пики при 12°, 21° и 24°). Данные пики соответствуют фазе 3-водного карбоната магния (несквегонит). Также для этих образцов исчезает часть пиков, отнесенных к гидроксиду магния (пики при 18°, 52° и 58°). Наличие фазы карбоната магния может быть обусловлено кинетикой формирования оксидно/гидроксидной пленки. В присутствии ингибитора скорость образования данного слоя снижается ввиду сорбции органических веществ на поверхности сплава. При медленном формировании более плотного слоя продуктов коррозии скорость деградации материала также снижается (скорость реакции растворения магния с повышением pH раствора снижается). При контакте агрессивной среды с воздухом происходит сорбция CO_2 в растворе. В результате данного процесса формирование слоя продуктов коррозии осуществляется по иному механизму:

гидроксид магния взаимодействует с растворенным оксидом углерода (IV) с последующим образованием карбоната магния по уравнению 1.3.

$$Mg(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O \quad (1.3)$$

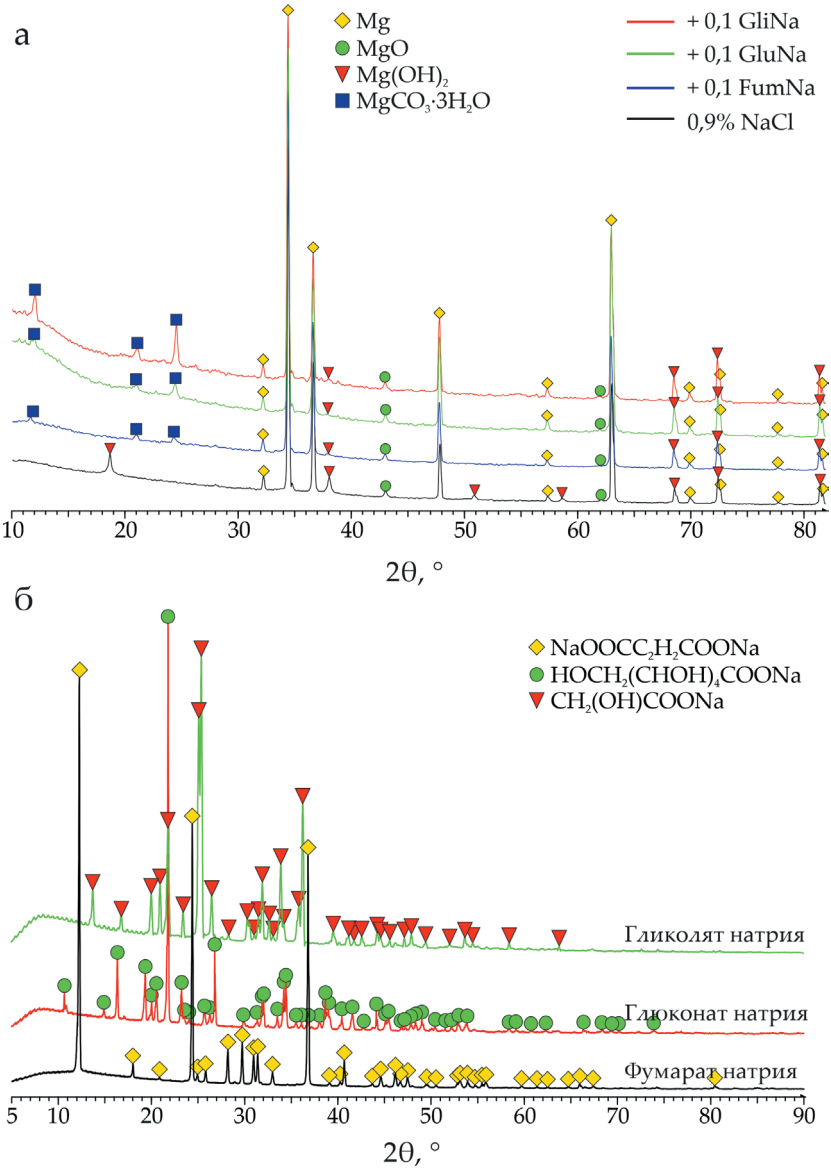


Рис. 1.11. (а) РФА образцов магниевого сплава МА8 после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М. (б) РФА исходных порошков ингибиторов коррозии

Наличие данного соединения в составе продуктов коррозии на поверхности магния подтверждено в работах [112,113]. Отсутствие пиков $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в составе поверхностного слоя образцов сплава после выдержке в среде, не содержащей ингибиторов, обусловлено интенсивным образованием гидроксида магния и быстрым защелачиванием раствора, в результате чего формирование карбоната магния не происходит. Следует отметить, что фазовый состав используемых ингибиторов полностью подтверждается полученными дифрактограммами (рис. 1.11б).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для анализа химического состава сформированных оксидных пленок на поверхности сплава. Измерения проводили на спектрометре Specs. Для получения РФЭС-спектров использовали AlK_α-излучение без монохроматизации. Шаг сканирования по энергии составлял 1,0 эВ (при получении обзорных спектров), 0,1 эВ (для спектров высокого разрешения). Калибровку шкалы энергий проводили по пику C 1s углеводородов (E_b = 285,0 эВ). При разложении полос на компоненты учитывали характерную полуширину отдельных линий при аналогичных условиях измерений (1,8–1,9 эВ для C 1s и O 1s).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены обзорные спектры и спектры высокого разрешения после 7 сут выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (**рис. 1.12а**), с добавлением фумарата натрия (рис. 1.12б), гликолята и глюконата натрия (**рис. 1.13**). Анализ данных спектров позволил рассчитать относительное содержание (в ат.%) элементов в исследуемом поверхностном слое (**табл. 1.1**).

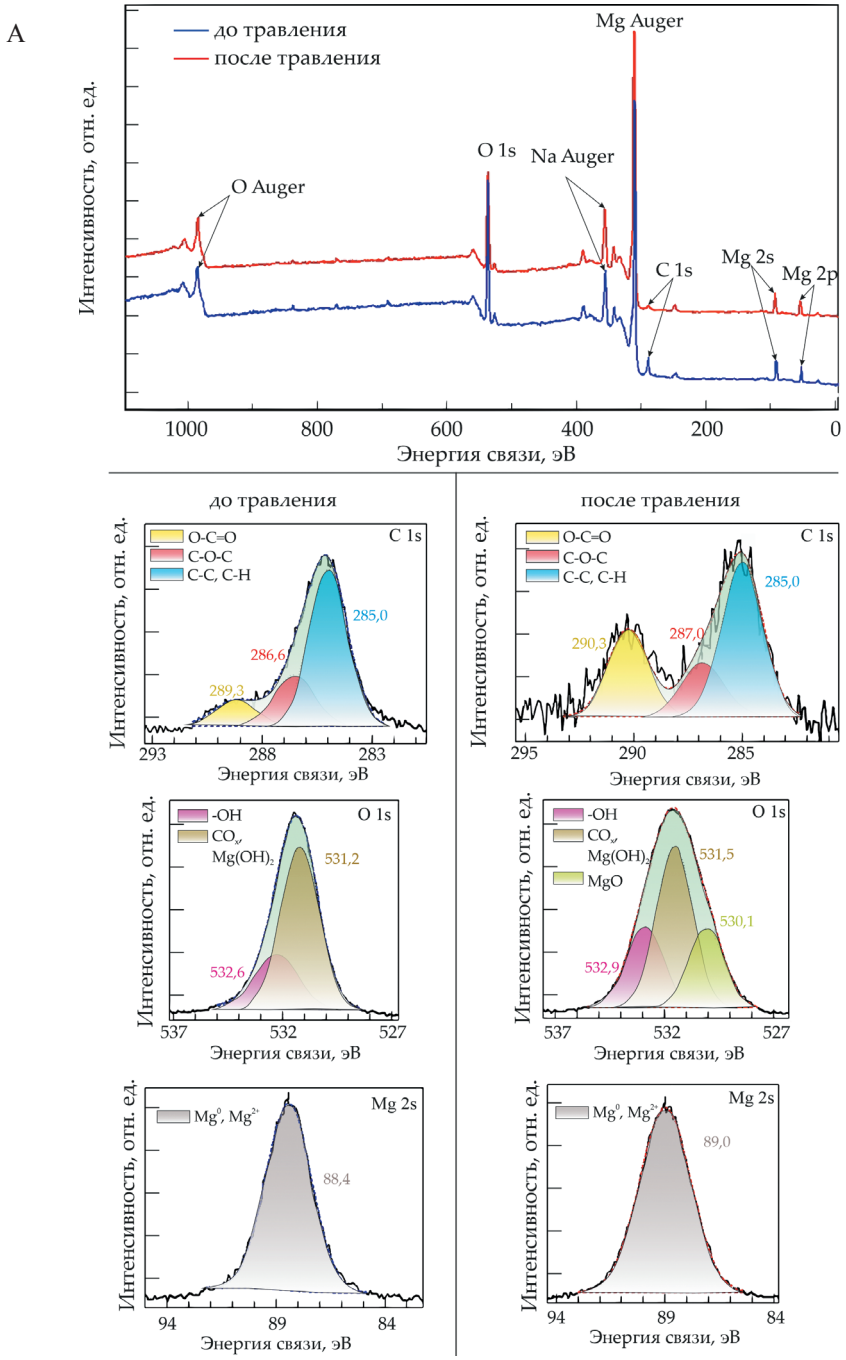
Таблица 1.1

Энергии связи (эВ) и элементный состав (ат.% в скобках), установленные при РФЭС-анализе сформированных оксидных пленок

Элемент	Состояние	0,9% NaCl	0,9% NaCl + 0,1 M FumNa	0,9% NaCl + 0,1 M GliNa	0,9% NaCl + 0,1 M GluNa
O 1s	−OH	532,6 (13,4) 532,9 (13,3)	532,6 (21,5) 533,0 (14,8)	532,4 (12,2) 532,8 (10,5)	532,6 (12,8) 533,0 (14,8)
	CO_x, $Mg(OH)_2$	531,2 (40,5) 531,5 (27,9)	531,3 (23,1) 531,7 (30,4)	531,2 (40,5) 531,5 (34,6)	531,1 (26,0) 531,2 (24,4)
	MgO	– 530,1 (13,9)	– 530,3 (14,5)	– 529,9 (16,0)	– 529,3 (13,8)
C 1s	O−C=O	289,3 (2,2) 290,3 (2,0)	288,3 (5,3) 289,9 (3,4)	288,7 (3,8) 289,8 (2,9)	289,0 (4,6) 290,2 (4,0)
	C−O−C	286,6 (4,1) 287,0 (1,2)	286,4 (8,7) 286,7 (2,6)	286,5 (5,4) 286,8 (0,8)	286,5 (10,0) 287,3 (2,2)
	C−C, C–H	285,0 (11,2) 285,0 (4,9)	285,0 (19,3) 285,0 (4,3)	285,0 (17,3) 285,0 (2,8)	285,0 (27,1) 285,0 (3,6)
Mg 2s	Mg^{2+}, Mg^0, $Mg(OH)_2$/MgO	88,4 (28,6) 89,0 (36,8)	88,5 (22,1) 89,3 (30,0)	88,4 (20,8) 88,2 (32,4)	88,6 (19,5) 88,6 (37,2)

Примечание. Верхняя строка – до травления, нижняя – после.

Анализируя РФЭС-данные, отражающие содержание и химическое состояние элементов в поверхностной пленке (табл. 1.1), можно отметить близкие концентрации на


A
до травления
после травления
Mg Auger
O 1s
Na Auger
O Auger
C 1s
Mg 2s
Mg 2p
Интенсивность, отн. ед.
1000
800
600
400
200
0
Энергия связи, эВ
до травления
после травления
O-C=O
C-O-C
C-C, C-H
C 1s
285,0
286,6
289,3
290,3
287,0
293
288
283
295
290
285
-OH
CO,
Mg(OH)2
MgO
O 1s
531,2
532,6
531,5
530,1
532,9
537
532
527
Mg0, Mg2+
Mg 2s
88,4
89,0
94
89
84

Б

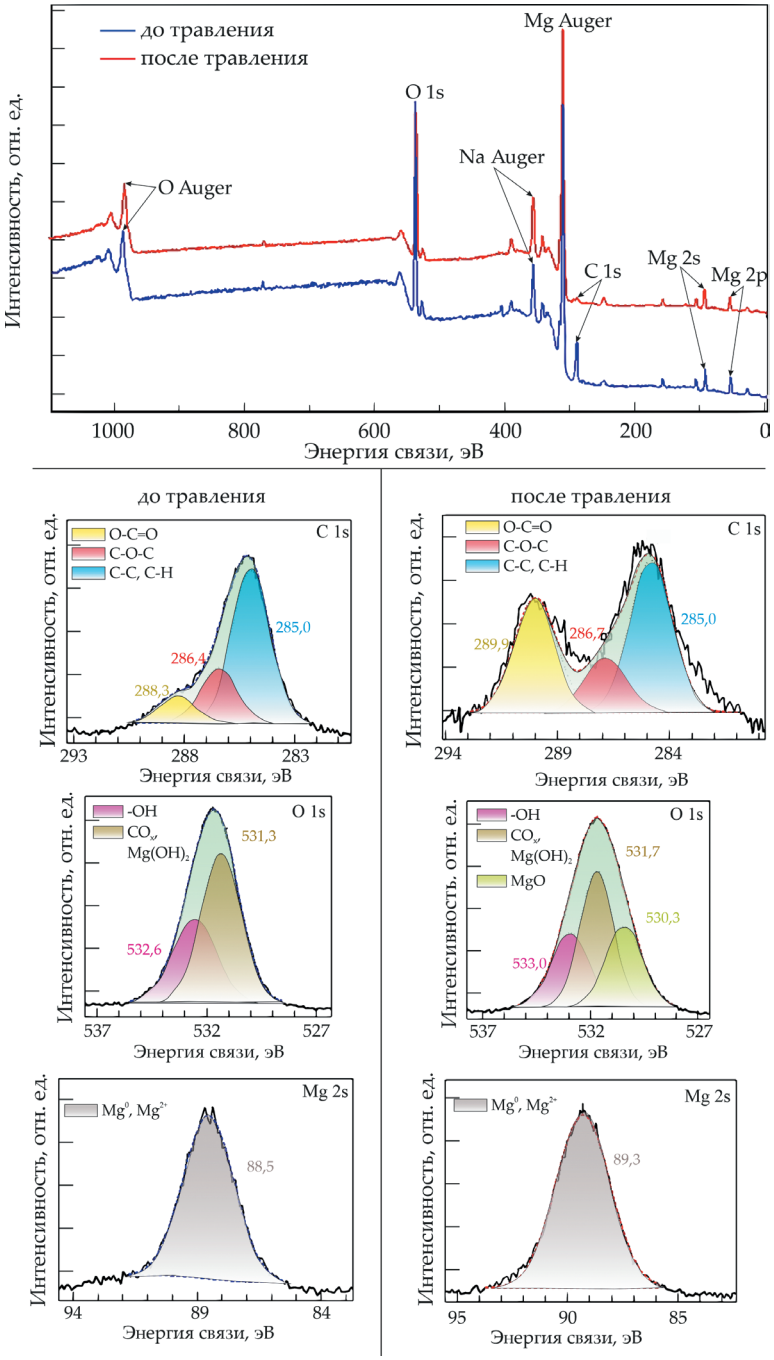
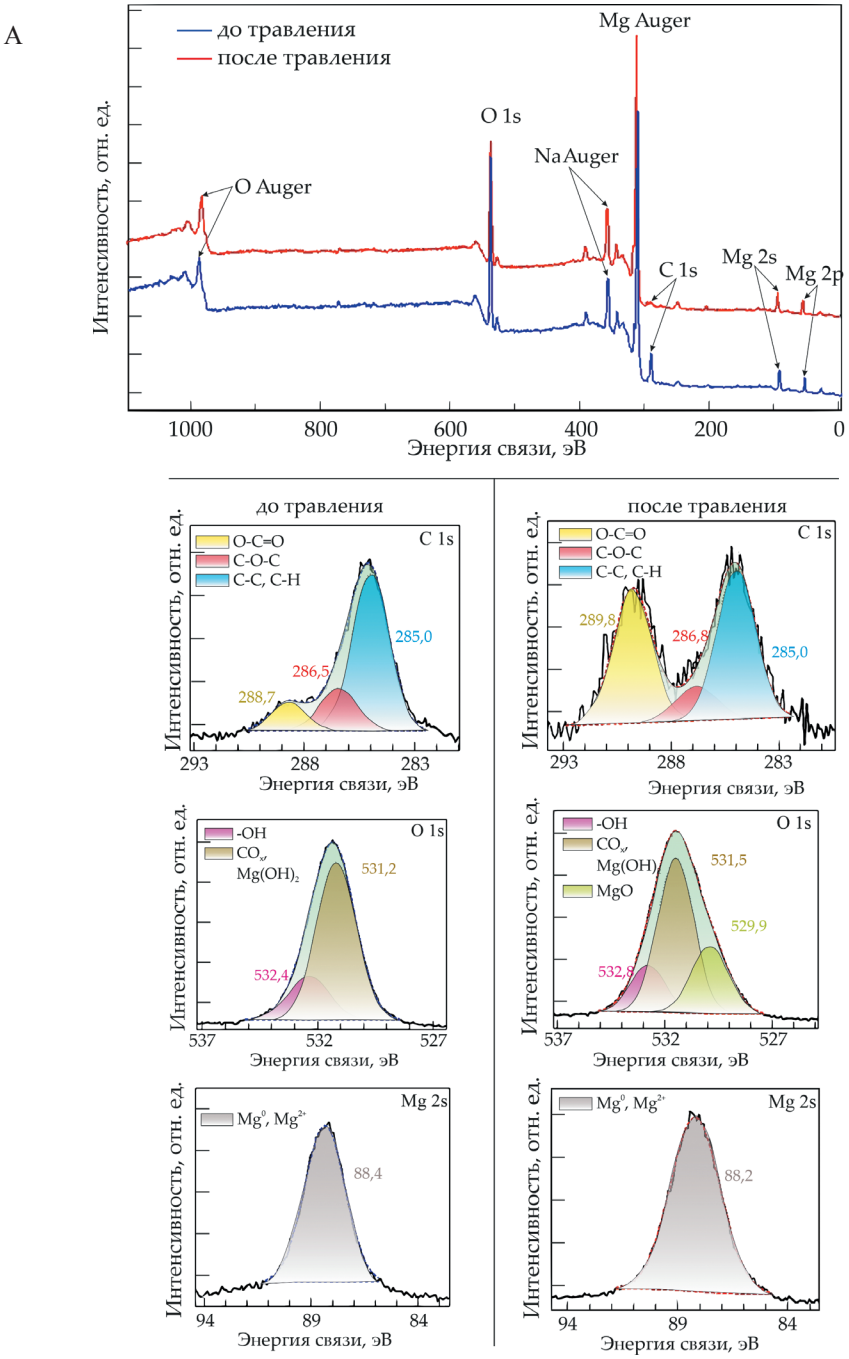


Рис. 1.12. Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s, Mg 2s для образца после 7 сут выдержки в 0,9 % растворе NaCl без ингибитора (А) и с добавлением 0,1 М фумарата натрия (Б)


A
до травления
после травления
Mg Auger
O 1s
Na Auger
O Auger
C 1s
Mg 2s
Mg 2p
Интенсивность, отн. ед.
1000
800
600
400
200
0
Энергия связи, эВ
до травления
после травления
O-C=O
C-O-C
C-C, C-H
C 1s
285,0
286,5
288,7
289,8
286,8
293
288
283
-OH
CO$_x$
Mg(OH)$_2$
O 1s
531,2
532,4
531,5
529,9
532,8
537
532
527
Mg^0, Mg^{2+}
Mg 2s
88,4
88,2
94
89
84

Б

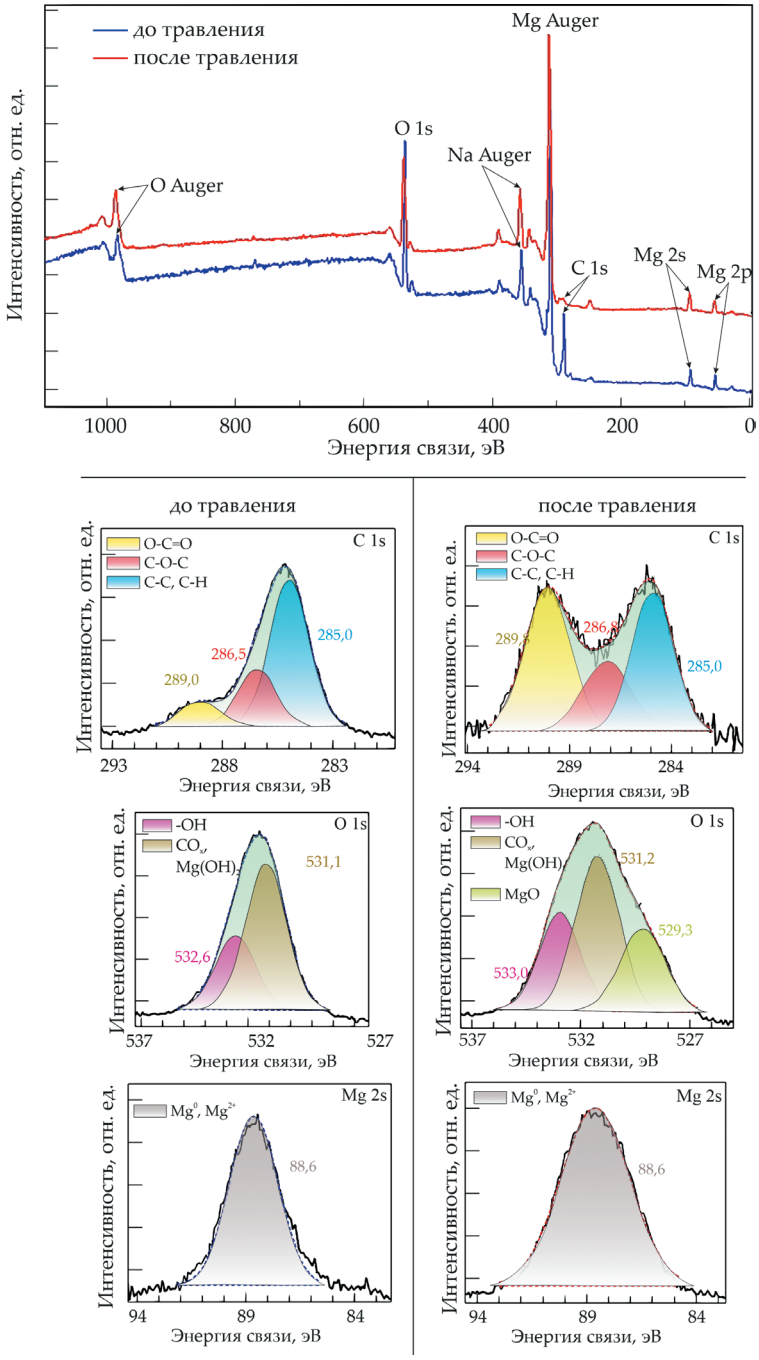


Рис. 1.13. Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s, Mg 2s для образца после 7 сут выдержки в 0,9% NaCl с добавлением гликолята натрия (А) и глюконата натрия (Б) в концентрации 0,1 М

поверхности после травления алифатического углерода (4,9 % в растворе NaCl без ингибитора; 4,3 % для NaCl с FumNa; 2,8 % – с GliNa; 3,6 % – с GluNa), карбоксильного углерода (2,0 % для NaCl; 3,4 % для NaCl с FumNa; 2,9 % – с GliNa; 4,0 % – с GluNa) и алкоксидного углерода (1,2 % для NaCl; 2,6 % для NaCl с FumNa; 0,8 % – с GliNa; 2,2 % – с GluNa). Однако до травления содержание алифатического и карбоксильного углерода для образцов, выдержанных в растворах с ингибитором, превышает его количество на поверхности образца после пребывания в 0,9% NaCl (для алифатического углерода: 11,2 % для NaCl без ингибитора; 19,3 % – с FumNa; 17,3 % – с GliNa; 27,1 % – с GluNa; для карбоксильного углерода: 2,2 % для NaCl без ингибитора; 5,3 % – с FumNa; 3,8 % – с GliNa; 4,6 % – с GluNa). Эти результаты свидетельствуют о том, что ингибитор входит в состав продуктов коррозии. Ингибитор сорбируется на поверхности сплава при формировании слоя продуктов коррозии в процессе выдержки в агрессивной среде и препятствует проникновению к сплаву хлорид-ионов (за счет эффекта отталкивания, который обеспечивается, как считают авторы [83], межмолекулярными ансамблями органических молекул ингибитора с высокой электронной плотностью), защищая материал от дальнейшего разрушения.

Содержание гидроксильных групп на поверхности образца, выдержанного в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата натрия (21,5 %), больше на 8,1 %, чем на поверхности образца после пребывания в среде, не содержащей ингибитора (13,4 %). Это может свидетельствовать о частичном гидролизе по фумарат-аниону на поверхности оксидной пленки (реакция 1.4). Содержание кислорода в форме оксида магния в глубине оксидной пленки по всем образцам приблизительно одинаковое (13,9 % для поверхностного слоя, сформированного в растворе NaCl без ингибитора; 14,5 % для NaCl с FumNa; 16,0 % для NaCl с GliNa; 13,8 % для NaCl с GluNa).

$$OOCC_2H_2COO^- + H_2O \leftrightarrow HOOCC_2H_2COO^- + OH^-. \quad (1.4)$$

Содержание магния до травления на поверхности образца, выдержанного в 0,9% растворе NaCl (28,6 %), значительно больше, чем на поверхности образцов, выдержанных в растворе с ингибиторами (с FumNa – 22,1 %, с GliNa – 20,8 %, с GluNa – 19,5 %). После травления содержание магния в образцах после выдержки с фумаратом и гликолятом натрия оказалось меньше, чем у остальных. Полученные результаты обусловлены сорбцией ингибиторов на поверхности сплава при формировании оксидно/гидроксидной пленки, в результате чего концентрация магния в окисленной (Mg^{2+}) и металлической форме (Mg^0) снижается. Высокая концентрация кислорода (1 s) в форме CO_x, $Mg(OH)_2$ для всех образцов до и после травления может быть обусловлена присутствием гидроксида магния и карбоната магния в составе поверхностного слоя, что согласуется с результатами РФА.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) была использована для анализа химического состава слоя продуктов коррозии. Спектры получены с использованием спектрометра Alpha 500 (WITec, Ulm, Германия) с применением программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры рамановского рассеяния сформированных оксидных пленок были записаны в области 0–3500 $см^{-1}$ с использованием возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 532 нм при мощности 20 мВт.

На **рис. 1.14** отражены спектры КР ингибиторов, используемых в работе (рис. 1.14б), и спектры комбинационного рассеяния, полученные с поверхности образцов после выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением ингибиторов (рис. 1.14а). На спектрах образцов зафиксированы полосы, характерные для колебаний кристаллической решетки $(MgO)_{3n}$ в симметрии C_{2v} [114]. Моде A_1 соответствуют колебания при 219, 238, 243, 392, 397, 402, 512, 572 и 581 см$^{-1}$. Для образца, выдержанного в 0,9% растворе NaCl с добавлением 0,1 М глюконата натрия, отмечено наличие полосы при 351 см$^{-1}$, отнесенной к моде колебаний A_2. Полоса при 121–143 см$^{-1}$ соответствует моде колебаний B_1 в структуре MgO [114]. Наличие полос для образцов, выдержанных с добавлением ингибиторов коррозии, при 1015–1028 см$^{-1}$ отвечает за валентные симметричные внутриплоскостные колебания ν_1 в молекуле $MgCO_3$. В области 1859–1863 см$^{-1}$ также отмечается наличие полос, связанных с внешнеплоскостными деформационными колебаниями $2\nu_2$ [115].

Для фумарата натрия слабая полоса при 1562 см$^{-1}$ соответствует асимметричным колебаниям связи карбоксильной группы COO^- [116]. Интенсивная полоса при 1655 см$^{-1}$ связана с валентными колебаниями связи ν(C–O) и ν(C=C), а также деформационными ножничными колебаниями связи δ(C–O–Na) [116,117]. Симметричным валентным колебаниям связей O–Na, C–C и C=C отвечают полосы при 3030, 978 и 766 см$^{-1}$ соответственно [116]. Интенсивные полосы при 1293 и 1422 см$^{-1}$ соответствуют δ(C–O–Na) [117]; полоса при 1293 см$^{-1}$ – валентным колебаниям ν(C–O) и деформационным колебаниям δ(C–H) [117]. Интенсивная полоса при 120 см$^{-1}$ связана со скелетными деформациями связей в молекуле ингибитора [118]. Полоса слабой интенсивности при 906 см$^{-1}$ относится к внешнеплоскостным колебаниям ω(C–H) [117].

Для гликолята натрия обнаружены интенсивные полосы при 114 и 885 см$^{-1}$, относящиеся к торсионным τ(C–C) и валентным ν(C–C) колебаниям связей C–C [118]. Полоса небольшой интенсивности при 3247 см$^{-1}$ описывает валентные колебания гидроксильной группы ν(O–H) в молекуле гликолята натрия [118]. Полосы, связанные с колебаниями в карбоксильной группе, обнаружены при 523, 678 и 1232 см$^{-1}$, они отвечают

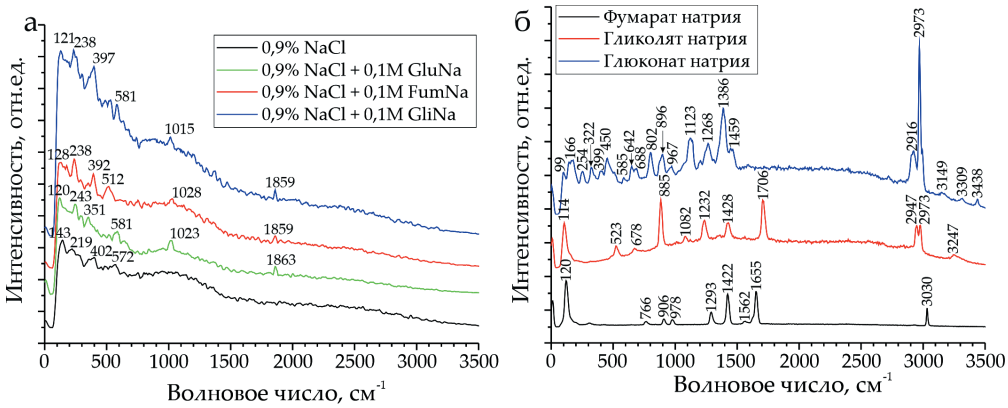


Рис. 1.14. Спектры комбинационного рассеяния, полученные с поверхности пленок на сплаве магния после недельной выдержки образцов в коррозионных средах (а) и спектры порошков ингибиторов (б)

за внешнеплоскостные колебания COO^-, деформационные ножничные δ(O=C–O) и δ(C–O–Na) соответственно [118]. Слабая полоса при 1082 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям C–O в гидроксильной и карбоксильной группах ν(C–$O_{alcohol}$) и ν(C–O_{acid}) [118]. Интенсивный пик при 1706 $см^{-1}$ связан с валентными колебаниями карбонильной группы ν(C=O) [118]. Полосы при 1428, 2947 и 2973 $см^{-1}$ связаны с деформационными ножничными δ(CH_2), валентными симметричными ν(CH_2) и асимметричными $ν_{as}$(CH_2) колебаниями в метиленовой группе –CH_2–, соответственно [118,119].

Для глюконата натрия отмечено присутствие полос при 99, 166, 254 и 322 $см^{-1}$, отнесенных к торсионным колебаниям молекулы [120]. Полосы при 399 и 450 $см^{-1}$ связаны со скелетными колебаниями молекулы глюконата натрия [120]. В области 2916–3438 $см^{-1}$ расположены полосы (2916, 2973, 3149, 3309 и 3438 $см^{-1}$), которые соответствуют валентным колебаниям гидроксидных групп ν(OH) в молекуле глюконата натрия [121]. Интенсивная полоса при 1386 $см^{-1}$ связана с асимметричными валентными колебаниями карбоксильной группы $ν_{as}$(COO), слабые полосы при 642 и 688 $см^{-1}$ – с деформационными ножничными колебаниями δ(O=C–O), а полоса при 585 $см^{-1}$ – с деформационными колебаниями δ(C–O–Na) [118,120,122]. Полоса при 967 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной группы ν(C=O) [122]. Полосы средней интенсивности при 802 и 1123 $см^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям δ(C–C–H) [120,122]. Полоса при 896 $см^{-1}$ связана с валентными колебаниями ν(C–H), полоса при 1459 $см^{-1}$ – с деформационными колебаниями δ(CH_2) [120], а полоса при 1268 $см^{-1}$ – с деформационными колебаниями δ(OCH) и δ(COH) [120,122].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что ингибиторы коррозии активно участвуют в процессе формирования защитного слоя, способствуя образованию более плотной и коррозионностойкой оксидной пленки. При этом присутствие самих ингибиторов ввиду их низкой концентрации было показано только методом РФЭС. В работе [83] было установлено, что использование карбоксилатов (например, фумарата натрия) в качестве ингибиторов коррозии способствует уменьшению размера формируемых на поверхности магния кристаллов $Mg(OH)_2$, в результате чего формируется более компактный слой продуктов коррозии, который ограничивает доступ раствора к поверхности сплава и обеспечивает снижение скорости коррозии в сравнении с системами, не содержащими ингибитор. В работе [83] также было показано, что в процессе взаимодействия металла с электролитом происходит незначительная сорбция молекул ингибитора, что затрудняет обнаружение органических веществ на поверхности материала методом Рамановской спектроскопии.

1.2.3 Электрохимическое и коррозионное поведение магниевых сплавов в агрессивной среде

Сплав МА8

Традиционные электрохимические методы. Коррозионное поведение магниевого сплава МА8 в электролите без ингибитора и с ингибиторами исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) и потенциодинамической поляризации (potentiodynamic polarization, PDP) с использованием оборудования Versastat MC (Princeton Applied Research, США).

Измерения проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата, гликолята и глюконата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М, а также в среде, не содержащей ингибитора. Площадь контакта поверхности магниевого образца с электролитом составляла 1 см^2. В качестве противоэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода составляет 0,197 В). Перед снятием первого EIS-спектра и проведением потенциодинамической поляризации образцы выдерживали в растворе 15 мин до стабилизации потенциала рабочего электрода. Частотный диапазон для EIS-спектров изменялся от 100 кГц до 100 мГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Эксперимент продолжался 7 сут.

Измерения методом PDP проводили при скорости 1 мВ/с в диапазоне от –0,25 до 0,7 В относительно потенциала разомкнутой цепи. Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C) и углы наклона анодного (β_a) и катодного (β_c) участков поляризационной кривой рассчитывали с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта (LEV), моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера–Фольмера (1.5).

$$I = I_C \cdot (10^{(E-Ec)/\beta a} - 10^{-(E-Ec)/\beta c}) \ . \qquad (1.5)$$

На основе установленных значений плотности тока коррозии образца в 0,9% растворе NaCl с ингибитором коррозии (I_C^{inh}) и без него (I_C^0) было рассчитано эффективное действие ингибитора (ЭИ) согласно уравнению (1.6).

$$ЭИ = ((I_C^0 - I_C^{inh}) / I_C^0) \cdot 100\ \%. \qquad (1.6)$$

Эволюция электродного потенциала во время выдержки магниевого сплава в 0,9% растворе хлорида натрия без ингибиторов и с ингибиторами представлена на рис. **1.15а**. Добавление фумарата натрия в коррозионную среду смещает потенциал электрода в более положительную область значений по сравнению с материалом в среде, не сдержащей

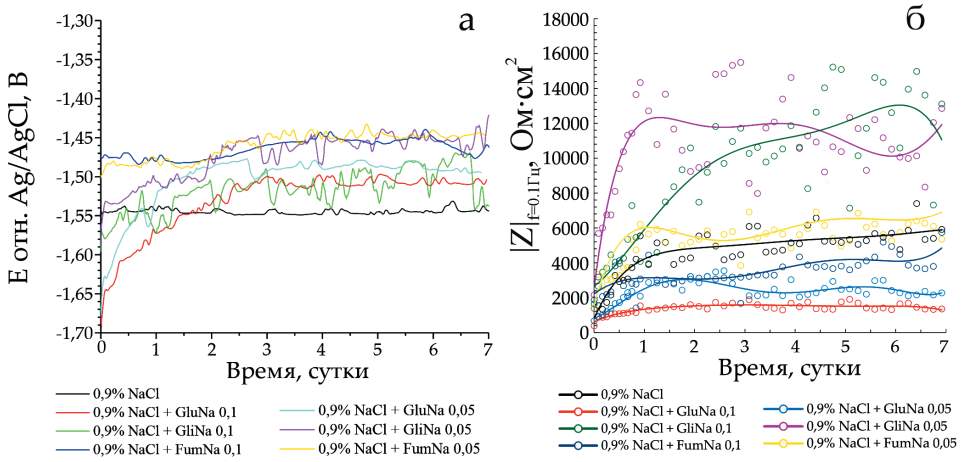


Рис. 1.15. Изменение потенциала разомкнутой цепи (а) и модуля импеданса, измеренного при частоте 0,1 Гц (б), для образцов из магниевого сплава в течение 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с ингибитором коррозии

ингибитора. Рост потенциала со временем пребывания в среде для образцов с 0,05 М и 0,1 М глюконата и гликолята натрия идет с большей скоростью. Стабилизация происходит на третьи сутки на значениях, превышающих электродный потенциал образца в коррозионной среде без ингибитора. Для сплава магния в растворе, содержащем ингибитор коррозии, наблюдаются значительные, в сравнении с образцом в NaCl, колебания электродного потенциала, что может указывать на процессы формирования и разрушения пассивирующего слоя под влиянием ингибитора коррозии.

Результаты электрохимических испытаний методом EIS представлены на рис. **1.15б** и **1.16**, а также в **табл. 1.2**. Анализ значений модуля импеданса, зафиксированных на низкой частоте, может быть использован для определения уровня барьерных свойств формируемых защитных слоев [4,6,123]. Согласно изменениям модуля импеданса, измеренного на частоте f = 0,1 Гц (рис. 1.15б), коррозионное поведение магния в растворе, содержащем гликолят натрия, можно описать волнообразной кривой. Вероятно, в процессе коррозии происходят циклы разрушения/восстановления оксидных пленок. При этом значение модуля импеданса для данного образца практически в течение всего эксперимента (7 сут) выше на порядок, чем для сплава в 0,9% растворе NaCl без ингибитора. Добавление фумарата и глюконата влияет на форму кривых аналогичным образом, однако значения модуля импеданса при f = 0,1 Гц существенно ниже, чем для образца, выдержанного в среде, содержащей гликолят натрия. Для фумарата натрия это, возможно, связано с малой толщиной пленки, формируемой в присутствии данного ингибитора. В случае глюконата натрия невысокое значение модуля импеданса можно связать с низкой адгезией пленки к поверхности магниевого сплава, а также с дефектностью и невысокой сплошностью (см. трещины на рис. 1.7б) формируемого слоя.

Для интерпретации данных, полученных методом электрохимической импедансной спектроскопии, было проведено моделирование EIS-спектров (представленных на диаграмме Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f)) с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), состоящей из сопротивления электролита R_s и двух последовательно-параллельно соединенных *R–CPE*-элементов (за исключением первого спектра для образца в 0,9% растворе NaCl: для него применялась схема, включающая только одну *R–CPE*-цепочку) (см. ЭЭС на вставке рис. 1.16, Ia). Элемент постоянного сдвига фаз использовался вместо идеальной емкости ввиду гетерогенности изучаемого поверхностного слоя. Элементы R_1–CPE_1 и R_2–CPE_2 отвечали за сопротивление и емкость образующейся оксидной пленки и двойного электрического слоя на границе металл/раствор [8,124].

Анализ эволюции модуля импеданса и фазового угла во времени позволяет установить уровень коррозионного сопротивления защитного поверхностного слоя и оценить изменения в структуре образующейся оксидной пленки. Согласно расчетным параметрам, представленным в табл. 1.2, при выдержке образца в 0,9% растворе NaCl уменьшается значение коэффициента *CPE* Q_1 с 26,1 до 10,5 мкСм·см$^{-2}$·с^n, что говорит о росте оксидной пленки. Меньшие значения параметра Q_1 в сравнении с Q_2 обусловлены большей толщиной оксидной пленки в сравнении с двойным электрическим слоем. Значения показателя степени n_1 практически не изменяются и остаются в пределах 0,89–0,92, что указывает на емкостной характер *CPE*. Величина параметров R_1 и R_2 увеличивается с течением времени, что обусловлено ростом защитного слоя и сопротивления переносу заряда.

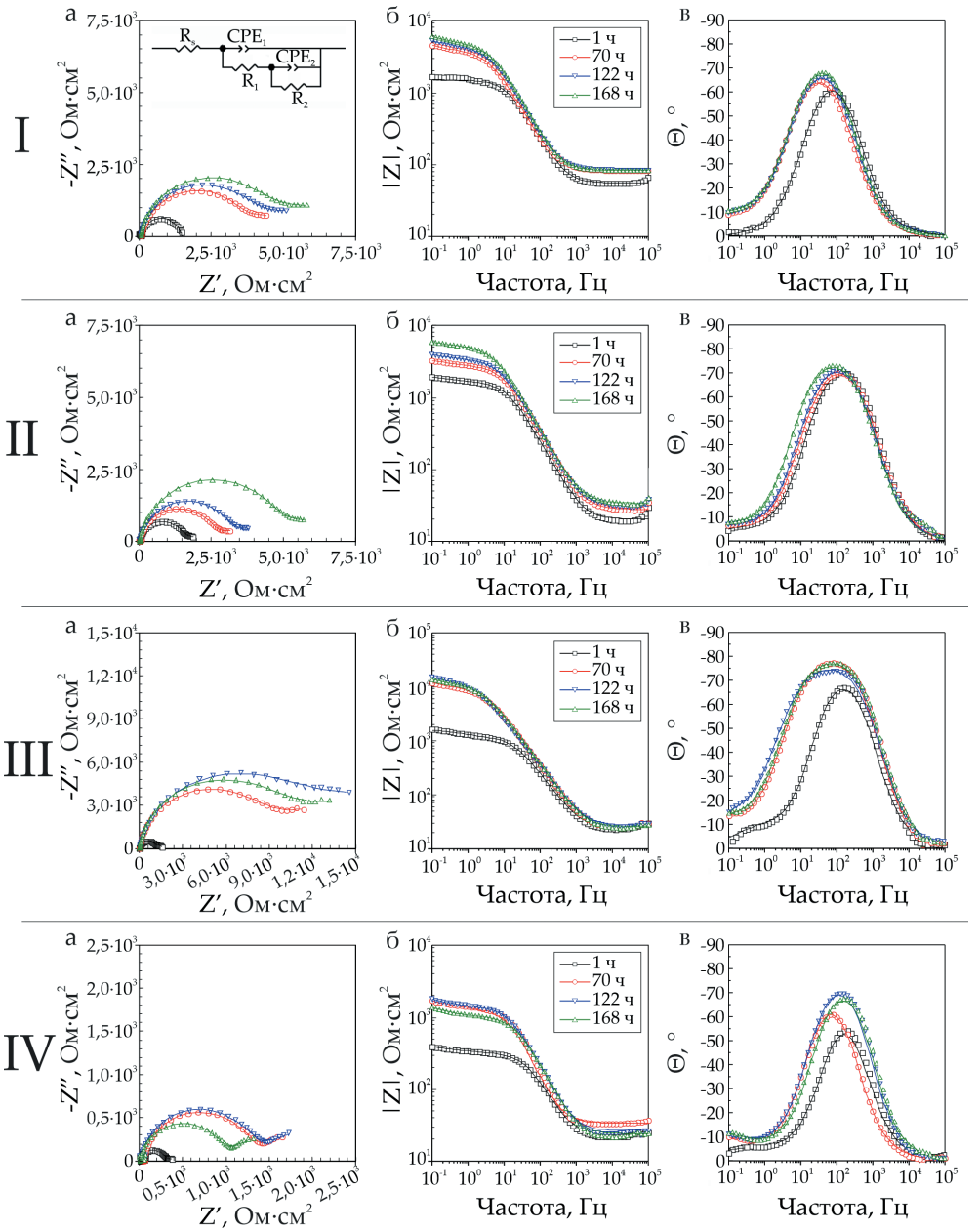


Рис. 1.16. Спектры, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, для образца магниевого сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl (I), в 0,9% NaCl с ингибитором коррозии: 0,1 М фумарата натрия (II), 0,1 М гликолята натрия (III), 0,1 М глюконата натрия (IV). Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Здесь и на других подобных диаграммах символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Таблица 1.2.

Изменение параметров элементов ЭЭС для магниевого сплава МА8 с течением выдержки в 0,9% растворе NaCl без и с ингибитором коррозии

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	$Q_1 \cdot 10^5$, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		$Q_2 \cdot 10^3$, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
0,9% раствор NaCl						
1	1,43	0,899	1426	–	–	–
26	2,61	0,906	1369	1,45	0,984	836
50	1,86	0,888	1855	1,06	0,929	1402
70	1,63	0,886	1713	1,01	0,771	1474
94	1,39	0,894	2105	0,73	0,654	1319
122	1,25	0,893	2017	0,60	0,495	1824
142	1,12	0,912	2149	0,52	0,496	2159
168	1,05	0,919	2165	0,47	0,457	2220
0,9% раствор NaCl с добавлением 0,1 М фумарата натрия						
1	1,17	0,912	1546	1,87	0,612	530
26	1,08	0,894	3890	1,31	0,737	1170
50	1,03	0,892	2614	1,45	0,654	1060
70	0,99	0,896	2634	1,39	0,613	1182
94	0,91	0,901	4413	0,98	0,703	1557
122	0,95	0,898	3004	1,19	0,696	1095
142	0,92	0,897	4223	0,99	0,724	1485
168	0,87	0,903	4912	0,86	0,683	1906
0,9% раствор NaCl с добавлением 0,1 М гликолята натрия						
1	1,12	0,916	1135	0,91	0,756	467
26	0,89	0,933	2816	0,89	0,477	7 031
50	0,79	0,924	5368	0,41	0,443	12 083
70	0,76	0,923	8229	0,26	0,436	22 141
94	0,84	0,912	8566	0,27	0,423	21 449
122	0,92	0,905	4988	0,44	0,397	17 118
142	0,76	0,917	8708	0,23	0,428	24 742
168	0,75	0,917	9462	0,21	0,443	20 618
0,9% раствор NaCl с добавлением 0,1 М глюконата натрия						
1	2,24	0,915	281	7,30	0,521	127
26	1,42	0,928	950	2,93	0,451	1431
50	1,27	0,935	1081	2,29	0,419	1985
70	1,31	0,931	1209	2,17	0,473	1938
94	1,21	0,932	1247	2,15	0,522	1711
122	1,10	0,939	1351	1,72	0,429	2769
142	1,16	0,935	896	2,44	0,447	2257
168	1,16	0,933	932	2,38	0,499	1709

Анализ расчетных параметров, полученных при описании импедансных спектров для образцов в ингибиторсодержащих растворах, указывает на схожую тенденцию изменения параметров *CPE* и *R*, обусловленную ростом поверхностного слоя. Емкостной характер CPE_1 установлен для всех типов формируемых поверхностных пленок ($n \rightarrow 1$). При этом для всех образцов периодически наблюдаются рост и снижение во времени сопротивления оксидной пленки (R_1) и сопротивления переносу заряда (R_2), что обусловлено активным действием ингибитора коррозии. Для сравнения уровня антикоррозионной защиты было рассчитано поляризационное сопротивление (сумма сопротивлений R_1 и R_2) слоев, формируемых на поверхности магниевого сплава в коррозионной среде. На **рис. 1.17** представлено изменение поляризационного сопротивления (R_1+R_2) во времени. Анализ графиков указывает на высокую эффективность гликолята и фумарата натрия в процессе ингибирования коррозии и формирования более стойкого защитного слоя. Наибольшие значения поляризационного сопротивления были зафиксированы для образца в растворе NaCl с 0,1 М гликолята натрия: значение R_1+R_2 превышало величину данного параметра для сплава после выдержки в растворе без ингибитора в 7 раз (30 080 Ом·см^2 и 4385 Ом·см^2 соответственно). Интенсивный рост значения поляризационного сопротивления для данного образца наблюдается практически в течение всего процесса выдержки в гликолятсодержащем растворе. Более высокие значения величины (R_1+R_2) при использовании раствора NaCl с 0,1 М GliNa могут быть объяснены более толстыми оксидным и двойным электрическим слоями на поверхности сплава по сравнению с другими использованными ингибиторами, что подтверждается меньшим значением Q_1 для раствора с GliNa.

На рис. **1.18а** и 1.18б и в **табл. 1.3** представлены результаты потенциодинамической поляризации для образцов после 15 мин и 24 ч выдержки в хлоридсодержащих средах. Для образца в 0,9% растворе NaCl без добавления ингибитора после 24 ч выдержки

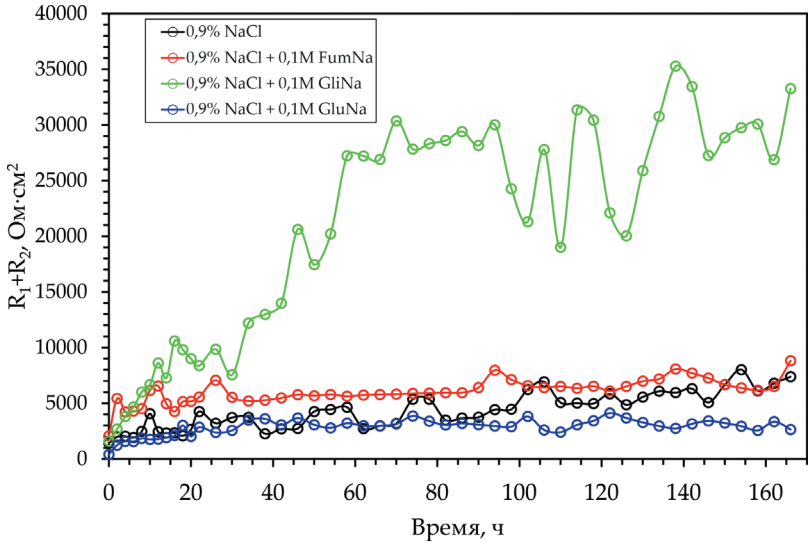


Рис. 1.17. Изменение поляризационного сопротивления (R_1+R_2) для магниевого сплава во время выдержки в 0,9% растворе NaCl без и с ингибитором коррозии

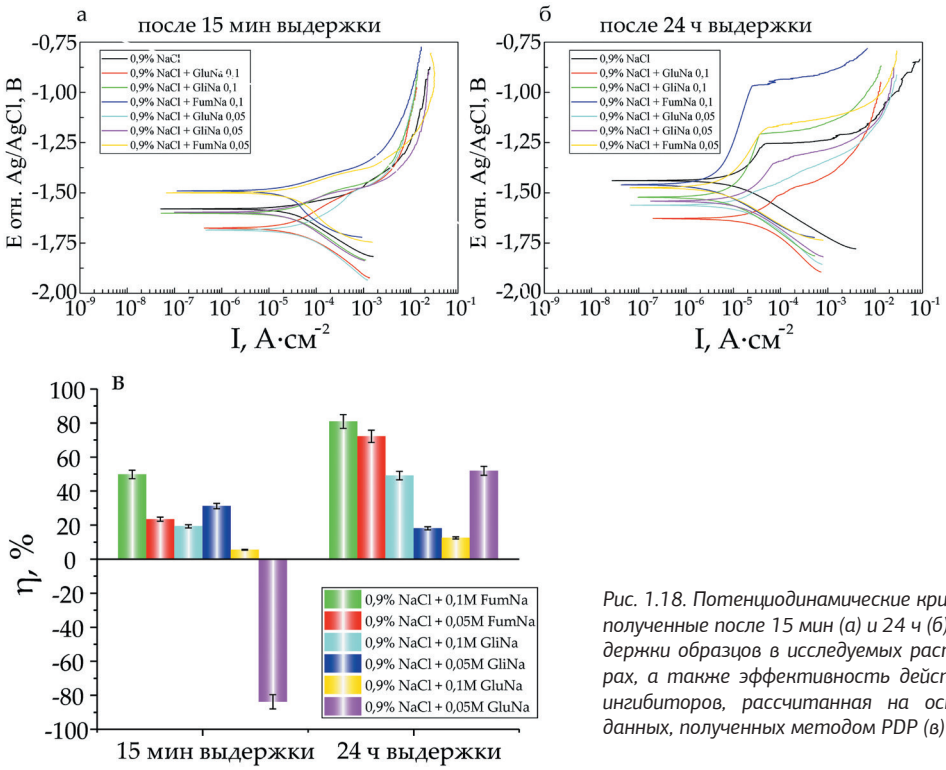


Рис. 1.18. Потенциодинамические кривые, полученные после 15 мин (а) и 24 ч (б) выдержки образцов в исследуемых растворах, а также эффективность действия ингибиторов, рассчитанная на основе данных, полученных методом PDP (в)

потенциал коррозии смещается с –1,57 В до –1,43 В. Для образцов в растворах с гликолятом и глюконатом натрия в различных концентрациях также отмечается смещение потенциала коррозии в анодную область, что обусловлено формированим оксидной пленки. Значения потенциала коррозии для образцов, выдержанных в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата натрия в концентрациях 0,1 М и 0,05 М, остаются на одном уровне после 24 ч и составляют –1,49 В и –1,50 В соответственно. Значения потенциалов коррозии после 24 ч выдержки образцов в ингибиторсодержащих средах находятся в более отрицательной области относительно 0,9% NaCl без добавления ингибитора. Данный результат обусловлен участием ингибитора коррозии в потенциалопределяющей реакции.

Расчетные значения плотности тока коррозии после 24 ч выдержки образцов в исследуемых растворах с ингибиторами оказались ниже на 9–85 % , чем для образца в хлоридсодержащей среде без добавления игнибитора (табл. 1.3). На основании данных по плотности тока коррозии для образцов в различных средах была рассчитана эффективность ингибирующих веществ после 15 мин и 24 ч выдержки (рис. 1.18в). Эффективность действия фумарата натрия в концентрации 0,1 М в растворе NaCl на снижение скорости коррозии сплава магния увеличилась с 50 % через 15 мин выдержки до 81 % после 24 ч; в концентрации 0,05 М – с 23 до 72 %. Низкие значения эффективности для глюконата натрия после 15 мин выдержки (6 % для 0,1 М и –84 % для 0,05 М) со-

гласуются с данными волюмометрических испытаний, где на начальном этапе происходит существенное увеличение скорости выделения водорода (**рис. 1.10**). После 24 ч выдержки образцов эффективность глюконата натрия увеличивается до 13 % и 52 % для концентрации 0,1 М и 0,05 М соответственно. Это указывает на формирование более коррозионностойкого защитного оксидного слоя. Эффективность гликолята натрия в концентрации 0,1 М в растворе через 24 ч также увеличивается с 19 до 49 %. Значит, с увеличением времени ингибитор коррозии повышает барьерные свойства поверхностоного слоя. Обнаружено, что эффективность гликолята натрия уменьшается с 31 до 18 % при снижении концентрации ингибитора коррозии до 0,05 М. Вероятно, концентрация ингибитора недостаточна для формирования более плотного оксидно/гидроксидного слоя, защищающего сплав магния от деградации.

Таблица 1.3.

Расчетные параметры электрохимических характеристик образцов в исследуемых коррозионных средах после выдержки 15 мин / 24 ч

Раствор 0,9% NaCl	*E*c, В отн. Ag/AgCl	*I*c, А/см^2	β_a(мВ)	β_c(мВ)	*ЭИ*, %
Без ингибитора	–1,57 / –1,43	$3{,}3\cdot10^{-5}$ / $2{,}5\cdot10^{-5}$	101,7 / 508,2	160,3 / 167,7	– / –
FumNa 0,1 М	–1,49 / –1,49	$1{,}7\cdot10^{-5}$ / $4{,}8\cdot10^{-6}$	74,6 / 644,5	179,9 / 152,6	50 / 81
0,05 М	–1,50 / –1,50	$2{,}6\cdot10^{-5}$ / $7{,}0\cdot10^{-6}$	91,4 / 363,5	180,9 / 155,7	23 / 72
GliNa 0,1 М	–1,60 / –1,52	$2{,}7\cdot10^{-5}$ / $1{,}3\cdot10^{-5}$	118,3 / 679,9	150,1 / 191,4	19 / 49
0,05 М	–1,59 / –1,54	$2{,}3\cdot10^{-5}$ / $2{,}1\cdot10^{-5}$	91,6 / 335,0	153,8 / 188,9	31 / 18
GluNa 0,1 М	–1,68 / –1,63	$3{,}0\cdot10^{-5}$ / $2{,}2\cdot10^{-5}$	144,7 / 149,2	147,4 / 169,8	6 / 13
0,05 М	–1,69 / –1,56	$6{,}1\cdot10^{-5}$ / $1{,}2\cdot10^{-5}$	179,9 / 122,3	193,4 / 155,2	–84 / 52

Таким образом, волюмометрическим, гравиметрическим методами, а также методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации установлено положительное влияние фумарата и гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии сплава магния. Максимальная эффективность ингибитора (81 %) была зафиксирована при добавлении фумарата натрия в концентрации 0,1 М. Скорость коррозии образцов магниевого сплава в хлоридсодержащей среде в присутствии фумарата натрия снижалась в 5–8 раз.

Локальные электрохимические методы. Методами сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) с помощью системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США) было исследовано электрохимическое поведение сплава магния в 0,05 М растворе NaCl с добавлением и без добавления фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М. Для проведения локальных измерений участок исследуемого образца изолировали пчелиным воском. Площадь контакта образца магниевого сплава с электролитом после изоляции составляла около 1 мм^2. Подробная методика проведения SVET/SIET-тестов представлена в работах [4,125].

Измерения методом SVET выполняли с использованием платиново-иридиевого вибрирующего зонда с диаметром сферического наконечника, покрытого платиновой чер-

нью, 10 мкм. Платинизация SVET-зонда была проведена по методике [126]. Зонд SVET располагался на расстоянии 100 ± 5 мкм. Вибрация SVET-зонда над поверхностью исследуемой области осуществлялась с частотой 320 Гц (направление оси *z*) и 120 Гц (направление оси *x*). Амплитуда вибрации была установлена на уровне 20 мкм.

Для локальных SIET-измерений использовался сканирующий протонселективный микроэлектрод, расположенный на расстоянии 55 ± 5 мкм над поверхностью образца. Колонка с ионоселективной мембраной (чувствительной к изменению концентрации H^+ [126]) имела длину 50–60 мкм. SIET-микроэлектрод калибровали в растворе NaCl с фиксированным значением pH (6, 8, 10) согласно уравнению Нернста. Угол наклона нернстовской зависимости был равен 58,0 ± 0,6 мВ·pH^{-1}. Управление экспериментом осуществлялось с использованием программного обеспечения LV-4 (ScienceWares, США). При квазиодновременных испытаниях SVET-электрод был смещен на 50 мкм по оси *x*, 25 мкм по оси *y* и 60 мкм по оси *z* относительно SIET-электрода. Такое расположение было реализовано для обеспечения корректного измерения концентрации методом SIET (для устранения возможного перемешивания раствора и выхода из строя ионоселективного электрода из-за вибрации SVET-зонда). Перед началом каждого эксперимента SIET-микроэлектрод обновляли во избежание загрязнения кончика капиллярного электрода продуктами коррозии. Весь эксперимент по изучению локального коррозионного поведения материала длился 24 ч, каждое сканирование поверхности включало область из 41 × 41 точек.

На рис. **1.19–1.21** представлены результаты экспериментов по определению локальной электрохимической активности магниевого сплава МА8 в течение 24 ч выдержки образцов в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,1 М ингибитора (фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия). Высокая эффективность работы ингибитора, находящегося в составе хлоридсодержащей среды, установленная на макро- и мезоуровне в предыдущем разделе, была подтверждена на микроуровне методами SVET и SIET.

В начале эксперимента на поверхности всех образцов формируются анодные (красный цвет) и катодные (синий цвет) области, отражающие локализацию анодного и катодного процессов коррозии на поверхности сплава (рис. 1.19). В течение 24 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl в нижней части исследуемой зоны визуально отмечается появление нитевидной коррозии. В данной области было зафиксировано высокое значение локальной анодной плотности тока в начальный момент времени (1 ч). С течением времени этот участок поверхности становится катодным. Следует отметить, что в течение 24 ч пребывания образца в данной среде наблюдается повышение электрохимической активности образца (плотность анодного и катодного тока увеличивается), что указывает на слабые защитные свойства формируемой поверхностной пленки.

При добавлении фумарата натрия в коррозионную среду формирование защитной пленки начинается на более ранних этапах, о чем свидетельствуют более низкие значения локальной плотности тока в начале эксперимента (рис. 1.19). Более того, практически на всей поверхности образца наблюдается слабая анодная электрохимическая активность без выделения локальных зон с высокими значениями плотности тока. В результате формирования более плотного слоя продуктов коррозии (за счет сорбции на поверхности сплава ингибитора, блокирующего растворение металла) интенсивность деградации сплава снижается в течение времени, о чем свидетельствует зеленая область (зона с минимальным значением плотности тока) в конце эксперимента.

Гликолят-ион, так же как и фумарат-ион, показывает хорошую эффективность в качестве ингибитора коррозии. Однако в присутствии гликолят-иона была зафиксирована бóльшая электрохимическая активность материала в сравнении с образцом при выдержке в фумаратсодержащем растворе. Для данного образца на начальном этапе происходят активные анодные и катодные процессы вследствие растворения материала и формирования защитного слоя. Тем не менее данная активность снижается со временем, что является положительным вкладом ингибитора в формирование защитной оксидной пленки.

В присутствии глюконат-ионов в электролите интенсивность коррозионных процессов усиливается со временем (появляются области с высокой катодной и анодной ак-

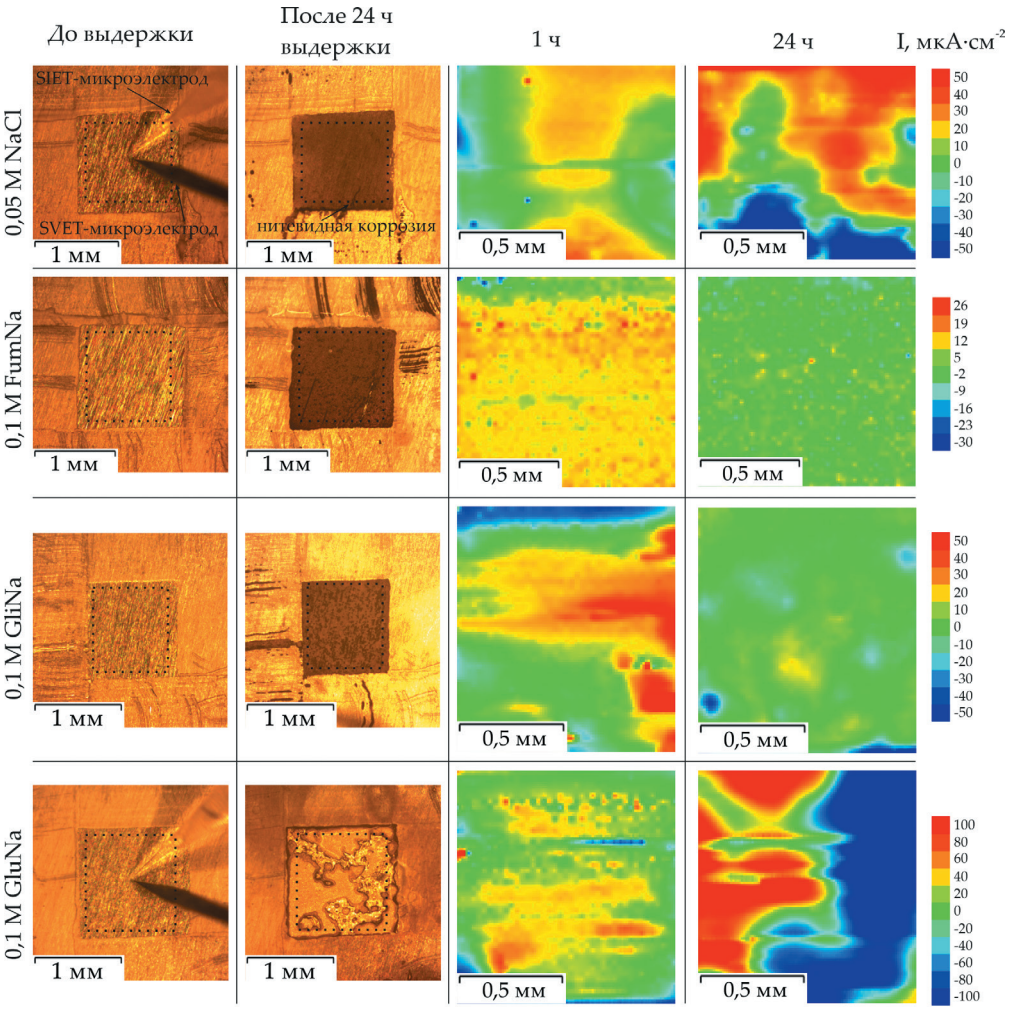


Рис. 1.19. Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов магниевого сплава МА8 после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl без добавления ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М

тивностью), о чем свидетельствуют более высокие значения локальной плотности тока в сравнении с зафиксированными для образца в растворе хлорида натрия без добавления ингибитора. Таким образом, добавление глюконата натрия отрицательно влияет на подавление процесса коррозии магниевого сплава. Следует отметить, что анодная зона для данного образца, представленная на SVET-карте (рис. 1.19, 24 ч), четко коррелирует с участком поверхности без слоя продуктов коррозии (фотография после 24 ч выдержки образца на рис. 1.19). В то время как область, закрытая слоем продуктов коррозии, выступает в роли локального катода (синяя область). Результаты указывают на корреляцию данных, полученных методом SVET и оптической микроскопией.

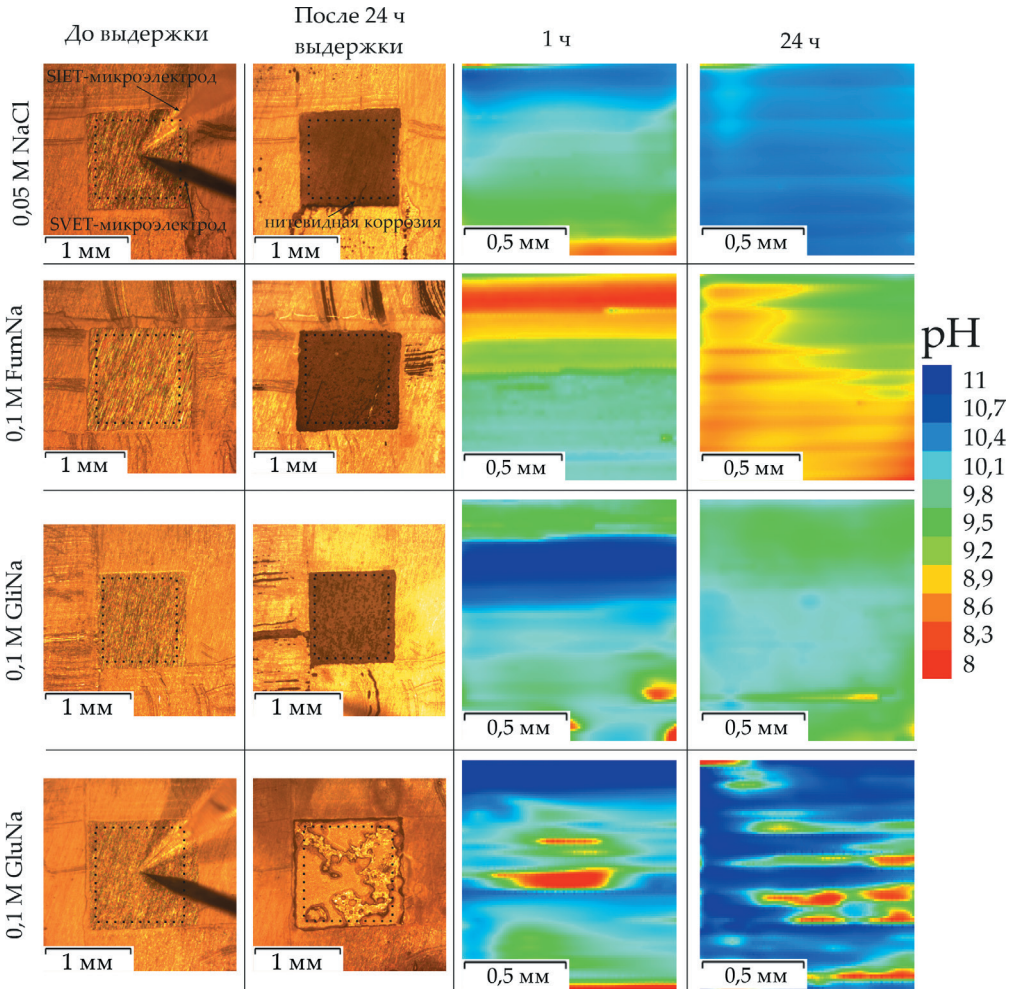


Рис. 1.20. Оптические изображения и SIET-карты распределения локального значения pH для образцов магниевого сплава MA8 после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl без добавления ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М

На **рис. 1.20** представлены результаты измерений методом SIET локальных значений pH. На начальном этапе во всех средах происходит подщелачивание среды, что обусловлено протеканием катодной полуреакции (1.7). Для образца в 0,05 М растворе NaCl наблюдается повышение pH до 11. Через 24 ч выдержки образца практически во всей исследуемой области были зафиксированы высокие значения водородного показателя. Для сплава магния в среде с добавлением 0,1 М раствора фумарата натрия после 24 ч наблюдается смещение pH в слабощелочную область (pH ≈ 8,0–9,5, SIET-карта 24 ч выдержки). Добавление гликолята натрия в концентрации 0,1 М в хлоридсодержащую среду приводит к стабилизации значений pH практически так же, как и в случае с фумаратом натрия. Для данного образца наблюдаются локальные анодные участки – зоны с низким значением водородного показателя, что обусловлено протеканием реакции растворения магния (реакция 1.8) и гидролиза с локальным подкислением среды (реакция 1.9). Следует отметить, что локальные катодные (синие) и анодные (красные) участки, зафиксированные методом SIET, полностью соответствуют зонам с локальной активностью, установленной методом SVET, как через 1 ч, так и спустя 24 ч выдержки образца (SVET- и SIET-карты на рис. 1.19 и 1.20). Для образца в среде с добавлением 0,1 М раствора глюконата натрия происходит сильная дифференциация значений pH (примерно от 7 до 11) в рамках сканируемой области. Четко выделяются локальные анодные и катодные зоны, соответствующие высокой электрохимической активности сплава, что свидетельствует об интенсивном характере протекания гетерогенной коррозии. При этом, как и в случае с SVET-данными, наибольшая анодная активность зафиксирована на участках, не содержащих продукты коррозии на поверхности. Формирование слоя гидроксида магния (реакция 1.10) незначительно снижает интенсивность коррозионной деградации материала.

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (катодный процесс)} \quad (1.7)$$

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e} \text{ (анодный процесс)} \quad (1.8)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \quad (1.9)$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \text{ (обобщенная реакция формирования продукта коррозии)} \quad (1.10)$$

На **рис. 1.21** для сравнения приведены гистограммы, отражающие минимальные и максимальные локальные значения плотности тока и pH, зафиксированные методами SVET и SIET при сканировании поверхности сплава магния. Мы видим, что добавление 0,1 М раствора глюконата натрия приводит к увеличению электрохимической активности сплава (для данного образца установлены самые широкие диапазоны локальных значений плотности тока и pH (после 1ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 224 мкА/см^2, ΔpH = 4,1; после 24 ч – $\Delta j_{лок}$ = 352 мкА/см^2, ΔpH = 4,3) по сравнению с образцом в растворе хлорида натрия (после 1ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 165 мкА/см^2, ΔpH = 2,1; после 24 ч – $\Delta j_{лок}$ = 97 мкА/см^2, ΔpH = 2,1). Фумарат и гликолят натрия проявляют высокое ингибирующее действие по отношению к процессу коррозии сплава магния МА8 в течение всего времени эксперимента (для FumNa после 1 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 65 мкА/см^2, ΔpH = 1,1; после 24 ч – $\Delta j_{лок}$ = 35 мкА/см^2, ΔpH = 1,4; для GliNa после 1 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 84 мкА/см^2, ΔpH = 3,6; после 24 ч – $\Delta j_{лок}$ = 31 мкА/см^2, ΔpH = 1,5).

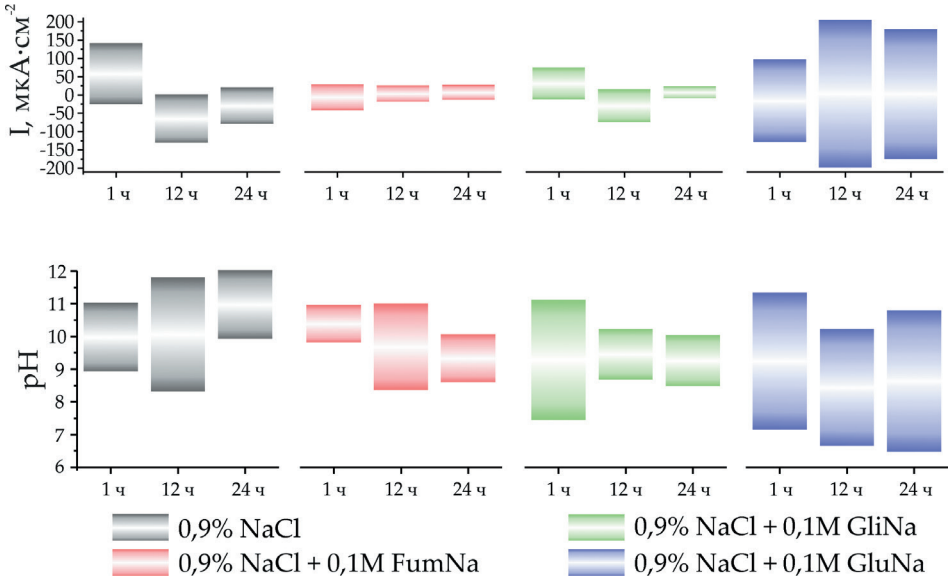


Рис. 1.21. Максимальные и минимальные локальные значения плотности тока и pH до и после выдержки в течение 24 ч в исследуемых электролитах

Таким образом, методами SVET и SIET доказано на микроуровне, что фумарат натрия и гликолят натрия снижают локальную электрохимическую активность магниевого сплава за счет формирования более коррозионностойкой поверхностной пленки.

Сплав Mg–0,8Ca

Для изучения коррозионного поведения сплава Mg–0,8Ca был выбран фумарат натрия, как наиболее эффективный ингибитор, подавляющий процесс коррозии магниевого сплава МА8.

На рис. **1.22** и в **табл. 1.4** приведены результаты изменения электрохимических свойств образцов сплава Mg–0,8Ca в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без добавления ингибитора и с добавлением 0,1 М фумарата натрия.

Предварительно методом электрохимической импедансной спектроскопии было установлено, что в процессе выдержки магний-кальциевого сплава в 0,9% растворе NaCl без добавления ингибитора происходит активное коррозионное разрушение сплава и на поверхности образуется несплошная рыхлая пленка продуктов коррозии, неэффективно препятствующая деградации образца (рис. 1.22, I и II). На оптическом изображении поверхности данного образца (рис. 1.22, IIб) после 7 сут выдержки видно большое количество питтингов. В процессе выдержки образца в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата натрия (рис. 1.22, III и IIа) на поверхности формируется более плотная оксидно/гидроксидная пленка, которая эффективнее защищает сплав Mg–0,8Ca от коррозии.

Тенденция изменения модуля импеданса на частоте $f = 0{,}1$ Гц имеет выраженную волнообразную динамику для образца в ингибиторсодержащей среде, в отличие от сплава в 0,9% растворе NaCl. Данная форма кривой связана с протеканиями процесса

образования/разрушения оксидно/гидроксидной пленки. По истечении первых суток выдержки образца в фумаратсодержащем растворе значение модуля импеданса достигает 1816 Ом·см^2, что в 2 раза больше, чем для образца в растворе хлорида натрия ($|Z|_{f=0,1Гц}$ = 906 Ом·см^2). При добавлении фумарата натрия в раствор значения модуля импеданса повышаются не только на низкой частоте (рис. 1.22, IIа), но и на всем частотном диапазоне (на диаграмме Боде), а также увеличивается диаметр полуцикла на комплексной плоскости (диаграмма Найквиста), что доказывает участие ингибитора коррозии в процессе формирования плотного поверхностного слоя, снижающего интенсивность коррозионной деградации. В 0,9% растворе NaCl с добавлением 0,1 М

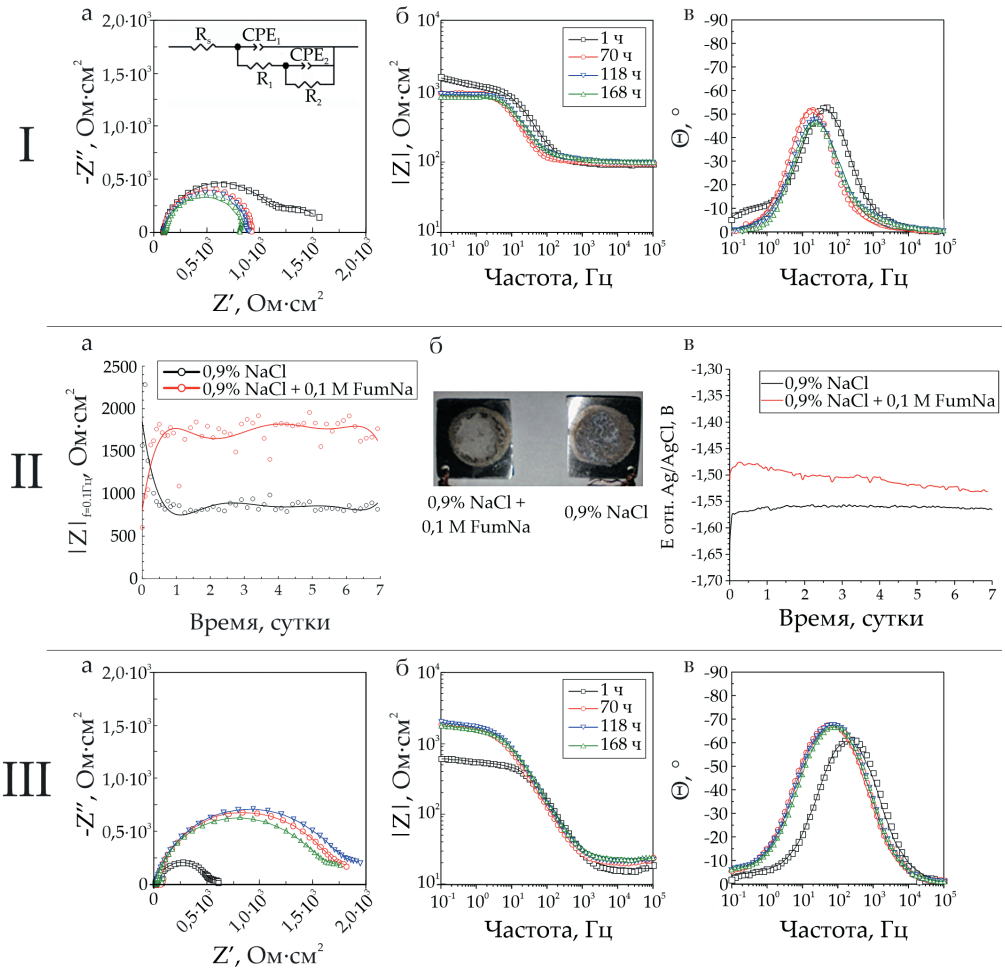


Рис. 1.22. Импедансные спектры для образца магниевого сплава Mg–0,8Ca в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (I) и с добавлением фумарата натрия в концентрации 0,1 М (III). Изменение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц (IIа), и электродного потенциала (IIв) для образцов в течение 7 сут выдержки в исследуемых средах. Внешний вид образцов после 7 сут выдержки в 0,9% NaCl с добавлением 0,1 М фумарата натрия (IIб, слева) и в растворе без добавления ингибитора (IIб, справа)

FumNa происходит смещение электродного потенциала (рис. 1.22, IIв) в анодную область, что может быть связано с повышением защитных антикоррозионных свойств образующейся поверхностной пленки. Наличие пертурбаций для данной кривой (красная кривая на рис. 1.22, IIв), вероятно, обусловлено динамическим процессом роста и деградации оксидно/гидроксидной пленки. Моделирование записанных для данного образца импедансных спектров было проведено с использованием ЭЭС, представленной на рис. 1.22, Ia. Расчетные параметры ЭЭС представлены в табл. 1.4. Согласно полученным данным, после первых суток выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl исчезает вторая временная константа *R–CPE*. Это связано с высокой интенсивностью процесса коррозии сплава при более длительной выдержке, при котором барьерный слой не успевает сформироваться. Значение R_1 снижается с 1045 до 745 Ом·см^2. Значение поляризационного сопротивления, рассчитанное для сплава после 7 сут выдержки в среде с 0,1 М FumNa, в 7 раз больше, чем для образца в среде без добавления ингибитора (5532 и 745 Ом·см^2 соответственно). Изменение значения n_1 в диапазоне 0,89–0,96 говорит о емкостном характере *CPE* для сплава. Параметр Q_1 изменяется также незначительно, что говорит о стабильности морфологии и толщины защитного поверхностного слоя.

Таблица 1.4.

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС в течение выдержки образца магниевого сплава Mg–0,8Ca, в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с ингибитором

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	$Q_1 \cdot 10^5$, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		$Q_2 \cdot 10^3$, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
0,9% раствор NaCl						
1	1,93	0,915	1045	1,3	0,788	493
70	3,66	0,969	831	–	–	–
118	3,64	0,916	804	–	–	–
168	3,48	0,920	745	–	–	–
0,9% раствор NaCl с добавлением 0,1 М фумарата натрия						
1	2,03	0,891	483	5,41	0,521	156
70	2,78	0,889	1508	3,27	0,281	4052
118	2,38	0,890	1538	2,42	0,271	4110
168	2,22	0,893	1282	2,07	0,217	4250

1.2.4 Влияние ингибиторов коррозии на защитные свойства ПЭО-покрытия

Для оценки совместимости исследуемых ингибиторов с матрицей ПЭО-слоя были сформированы образцы кальций-фосфатных покрытий с применением установки плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), состоящей из тиристорного реверсивного источника тока ТЕР4-100/460Н-2-2УХЛ4 [32,127], обеспечивающего

подачу на обрабатываемый образец поляризующих импульсов с различной длительностью. Номинальная мощность агрегата составляет 29 кВт. Для контроля электрических параметров использовалась автоматизированная система управления, подключенная к персональному компьютеру с соответствующим программным обеспечением. Процесс проводили в водном растворе глицерофосфата кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л), фторида натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликата натрия (Na_2SiO_3, 7 г/л). Покрытие формировали в биполярном режиме поляризации: анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при U = 400 В, катодная изменялась гальванодинамически от 0,86 до 1,43 А/см^2 при скорости 4,75 мА/(см^2·с). Время оксидирования составило 120 с, коэффициент заполнения сигнала – 1. Затем образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу. Влияние ингибиторов на коррозионную деградацию образцов с ПЭО-покрытием оценивали методом волюмометрии по представленной выше методике (коррозионная среда – 0,9% NaCl с добавкой ингибитора в концентрации 0,1 М; общая площадь образцов – 32,4 см^2; время выдержки – 7 сут). После испытаний образцы были промыты деионизированной водой в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

Влияние ингибиторов коррозии на защитные свойства образцов с ПЭО-покрытием было исследовано на примере сплава МА8.

На **рис. 1.23** приведены результаты оценки эффективности ингибиторов (фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия) для образцов магниевого сплава с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием (в состав защитного слоя входит гидроксиапатит [28]) в 0,9% растворе NaCl. Графики изменения объема выделившегося водорода отражают интенсивность протекания процесса коррозионной деградации. Наличие фумарата натрия в коррозионной среде обеспечивает образцам самую низкую скорость коррозии среди всех исследуемых систем (P_W = 0,06 мм ·год$^{-1}$, P_H = 0,04 мм·год$^{-1}$).

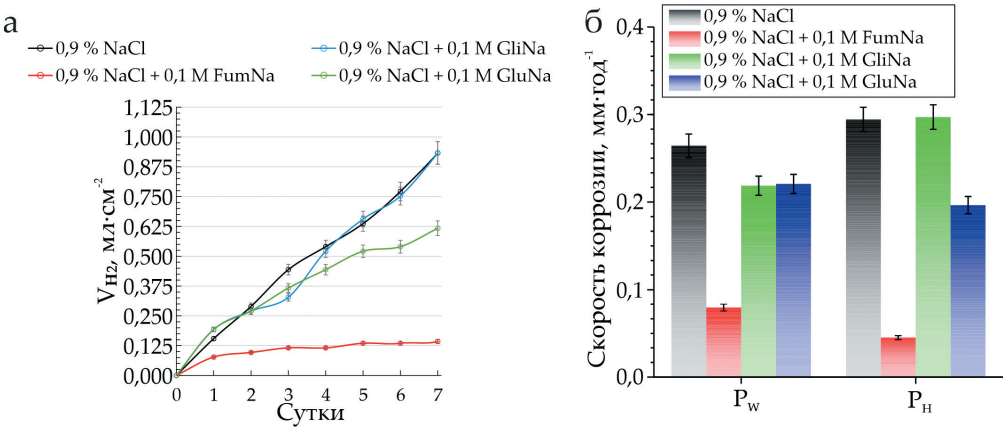


Рис. 1.23. (а) Изменение удельного объема выделившегося водорода в процессе 7 сут выдержки образцов сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием в 0,9 % растворе NaCl с добавлением фумарата, гликолята и глюконата натрия в концентрации 0,1 М и без добавления ингибитора; (б) скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут выдержки образцов с покрытием в исследуемых средах

Коррозионное поведение образцов с ПЭО-покрытием в среде, содержащей гликолят натрия, в первые трое суток выдержки характеризуется меньшей скоростью выделения водорода, чем в растворе без добавления ингибитора коррозии. Однако в дальнейшем скорость коррозионной деградации образцов оказывается сопоставимой, что, вероятно, связано с возникновением большого числа дефектов в матрице кальций-фосфатного покрытия при его взаимодействии с гликолятом натрия. Дефекты приводят к появлению корродирующих участков, с пассивацией которых данный ингибитор не справляется (для гликолята натрия: P_W = 0,22 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,30 мм·год$^{-1}$). В присутствии глюконата натрия образцы показывают меньшую скорость коррозии (P_W = 0,23 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,19 мм·год$^{-1}$) относительно сплава магния с покрытием в среде без ингибитора (P_W = 0,26 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,28 мм·год$^{-1}$). Полученные результаты указывают на избирательную совместимость ингибиторов с матрицей защитного ПЭО-покрытия.

1.2.5 Механизм ингибирования коррозии магниевых сплавов с помощью карбоксилатов

На основании полученных результатов был предложен механизм коррозионной деградации сплава магния в присутствии ингибиторов коррозии (**рис. 1.24**). Реакции (1.7)–(1.10) протекают на поверхности образцов в присутствии всех ингибиторов коррозии. Исследуемые ингибиторы на начальном этапе выдержки образца адсорбируются на поверхности магниевого сплава (рис. 1.24, I–III а, б). В результате растворения магния в приповерхностном слое увеличивается концентрация противоионов (хлорид-ионов и анионов органических ингибиторов). Следует отметить, что ориентация молекул ингибитора в направлении, перпендикулярном поверхности сплава, оказывается наиболее энергетически выгодным конформационным состоянием. В процессе сорбции молекулы ингибитора стабилизируются межмолекулярными водородными связями, обеспечивая защиту от адсорбции хлорид-ионов на поверхности магниевого сплава [83].

Отрицательная эффективность действия ингибитора была зафиксирована только при взаимодействии сплава с глюконатом натрия. В случае добавления глюконата натрия в коррозионную среду в системе происходит дополнительный процесс [128], связанный с внутримолекулярной этерификацией глюконовой кислоты (рис. 1.24, IIIв и IIIг). Поскольку на поверхности магниевого сплава присутствуют зоны как с локальным подкислением, так и с локальным подщелачиванием (согласно данным SIET-анализа), то глюконат-ион участвует в данных внутримолекулярных процессах, превращаясь в глюконо-δ-лактон и обратно. При этом часть глюконат-ионов сорбируется на поверхности сплава. Бóльшая концентрация глюконата натрия приводит к более высокому содержанию свободных глюконат-ионов в растворе, способных к реакции внутримолекулярной этерификации. В результате данного процесса глюконат-ион захватывает протоны, а глюконо-δ-лактон – гидроксид-ионы, что приводит к усилению деградации магния.

***

В данной главе с целью устранения информационного пробела, связанного с недостаточным исследованием возможности применения карбоксилатов в качестве биосовместимых ингибиторов коррозии магния и его сплавов, изложены результаты ком-

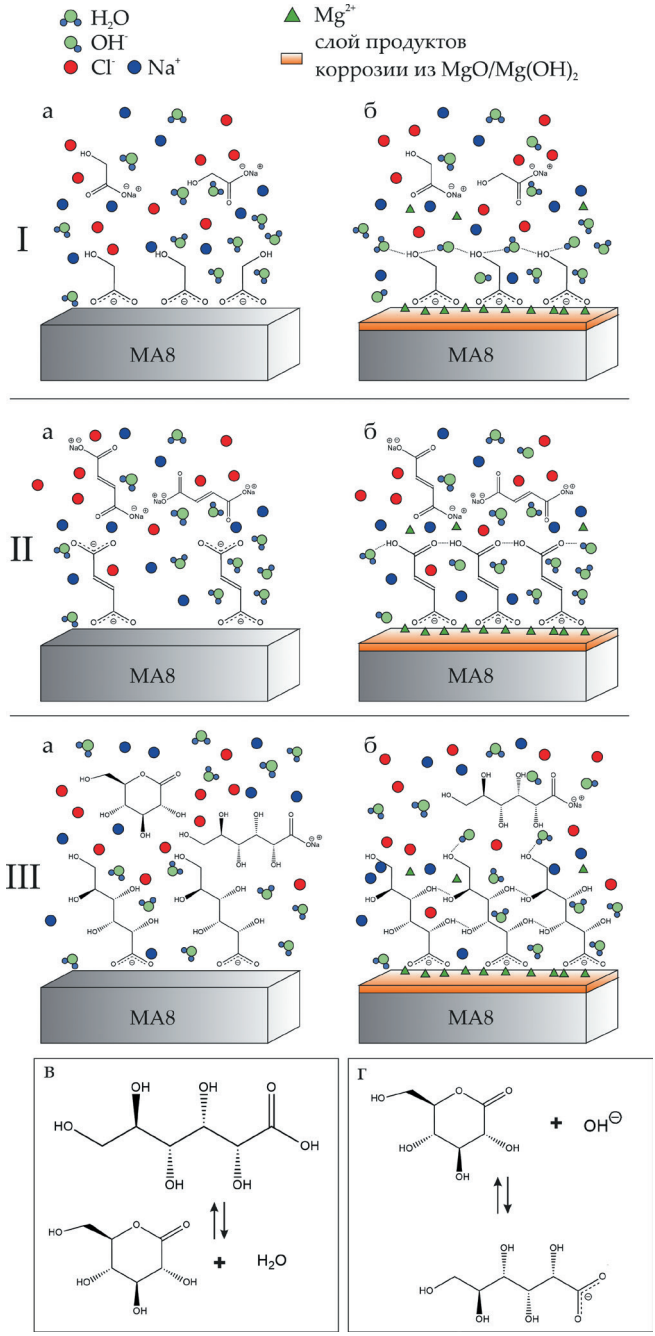


Рис. 1.24. Механизм коррозионной деградации сплава магния до (а) и после (б) выдержки в растворах, содержащих органические ингибиторы: I – гликолят натрия; II – фумарат натрия, III – глюконат натрия. Механизм внутримолекулярной этерификации глюконовой кислоты (III в, г)

плексного многоуровневого исследования. Представлена новая методика, позволяющая выбрать наиболее эффективный для защиты материала ингибитор коррозии, что необходимо для успешного формирования гибридных smart-покрытий.

Скрининг ингибиторов коррозии заключался в оценке возможности использования органических веществ: фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия – для подавления процесса коррозии магниевых сплавов (на примере сплава МА8, система Mg–Mn–Ce) с помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических методов, в совокупности с волюмометрическим и гравиметрическими методами определения скорости коррозии. Проведен детальный анализ сформированного слоя продуктов коррозии и кинетики образования поверхностной пленки в ингибиторсодержащих растворах с использованием рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, СЭМ–ЭДС-анализа и конфокальной рамановской спектроскопии.

Изучен процесс формирования оксидных пленок на поверхности магниевого сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl с добавлением ингибиторов коррозии. Показано, что ингибиторы влияют на плотность и структуру образующегося оксидного слоя. Добавление фумарата и гликолята натрия способствует формированию более коррозионностойкой оксидной пленки. В присутствии глюконата натрия в хлоридсодержащем растворе на сплаве магния формируется более толстая и дефектная оксидная пленка, обладающая невысокой адгезией к подложке материала, что вызывает ее деградацию.

Скорость коррозии образцов магниевого сплава в хлоридсодержащей среде в присутствии ингибиторов коррозии снижалась в 5–8 раз: при добавлении фумарата натрия P_W = 0,07 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,04 мм·год$^{-1}$, а в растворе, не содержащем ингибитор, P_W = 0,34 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,29 мм·год$^{-1}$. Установлено влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии. Показана возможность использования для сплавов магния выбранных ингибиторов для снижения интенсивности разрушающего действия хлоридсодержащей среды.

Элементный и фазовый анализ покрытий показал, что ингибиторы принимают непосредственное участие в формировании оксидных пленок на поверхности сплава. По данным РФЭС-анализа слой, сформированный в присутствии фумарата натрия, имел более высокое содержание гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности после выдержки сплава в агрессивной среде, что указывает на наличие частично гидролизованного фумарат-иона, который образует связь с магнием. В случае поверхностной пленки, образованной при добавлении в среду глюконата натрия, возможно формирование межмолекулярных комплексов с глюконат-ионами, учитывая большое количество алкоксидного и алифатического углерода. Спектры рамановского рассеяния, полученные при анализе продуктов коррозии, образовавшихся на сплаве в растворе с ингибитором, содержат вибрационные моды, характерные для MgO, $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, что указывает на особенность влияния органических компонент при формировании оксидно/гидроксидного слоя.

По результатам EIS и локальных электрохимических методов, добавление фумарата и гликолята натрия снижает интенсивность процесса коррозии сплава магния. В присутствии глюконата натрия происходило небольшое увеличение электрохимической активности сплава на начальном этапе выдержки образца. Для образца, выдержанного в течение 7 сут в растворе гликолята натрия, значение поляризационного сопротивления превышало величину данного параметра для сплава после выдержки

в стандартном растворе хлорида натрия в 7 раз (30 080 Ом·см^2 против 4385 Ом·см^2). Фумарат натрия и гликолят натрия проявляют высокое ингибирующее действие по отношению к процессу коррозии сплава магния МА8 в течение всего времени эксперимента (для образца в фумаратсодержащем растворе после 1 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 65 мкА/см^2, ΔpH = 1,1, после 24 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 35 мкА/см^2, ΔpH = 1,4; для образца в гликолятсодержащем растворе после 1 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 84 мкА/см^2, ΔpH = 3,6, после 24 ч выдержки $\Delta j_{лок}$ = 31 мкА/см^2, ΔpH = 1,5).

По данным потенциодинамической поляризации, максимальная эффективность ингибитора при подавлении процесса коррозии может достигать 81 % при использовании фумарата натрия. При этом с увеличением времени выдержки ингибитор коррозии повышает барьерные свойства поверхностоного слоя.

Установлена высокая эффективность фумарата натрия для защиты магниевого сплава Mg–0,8Ca. Модуль импеданса на частоте 0,1 Гц увеличивался в 2 раза для образца, выдержанного в 0,9% растворе NaCl с добавлением 0,1 М фумарата натрия.

Предложен механизм антикоррозионной защиты, основанный на формировании оксидно/гидроксидного слоя и сорбции органических ингибиторов, препятствующих адсорбции на поверхности хлорид-ионов и дальнейшему процессу деградации материала.

Определена высокая совместимость матрицы кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с исследуемыми ингибиторами коррозии. Наибольшее повышение защитных свойств поверхностного слоя зафиксировано для образца в фумаратсодержащем растворе. В присутствии фумарата натрия в коррозионной среде образцы сплава с покрытием обеспечивают самую низкую скорость коррозии среди всех исследуемых систем защитный слой/ ингибитор (P_W = 0,06 мм·год$^{-1}$, P_H = 0,04 мм·год$^{-1}$).

Таким образом, в результате экспериментальных исследований разработаны принципы управления скоростью резорбции магниевых сплавов для последующего использования материала в сфере имплантационной хирургии.

DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0/chapter2

ГЛАВА 2

ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ ДЛЯ ИМПЛАНТАЦИОННОЙ ХИРУРГИИ

2.1 ПЭО-слой в качестве основы для формирования самозалечивающихся покрытий

Магний и его сплавы, благодаря комплексу функциональных свойств, являются перспективными материалами для использования в различных сферах промышленности [129,130]. Легкие и прочные, магниевые сплавы обладают хорошими свойствами для переработки, что делает их отличным выбором для экологически чистых конструкционных материалов [92,131,132]. Однако по коррозионной стойкости магниевые сплавы проигрывают другим конструкционным материалам, таким как титановые, алюминиевые сплавы и стали [133]. Хорошие прочностные свойства и способность к биодеградации делают магниевые сплавы пригодными для изготовления медицинских имплантационных и стентовых устройств [134,135]. В то же время низкая коррозионная стойкость и, как следствие, локальное подщелачивание и выделение водорода сильно ограничивают применение этих материалов в медицине. Поэтому ведутся постоянные исследования по улучшению их коррозионной стойкости. Разработаны различные методы, такие как легирование [136], термическая обработка [137], ионная имплантация [138], формирование покрытий [139–142] (в том числе с использованием ингибиторов коррозии [40,142]).

Таким образом, для обеспечения надежности и сохранения функциональных свойств при эксплуатации изделия в различных коррозионных средах поверхность сплавов магния нужно модифицировать [143]. Среди вышеперечисленных способов улучшения коррозионного поведения сплавов магния наиболее эффективным является нанесение защитных покрытий. Формируемые защитные покрытия на поверхности имплантата из магниевого сплава должны стимулировать адгезию, выживаемость, пролиферацию и дифференциацию клеток [144].

Существуют различные методы формирования защитных слоев, такие как вакуумное [145,146] и магнетронное [147] напыление, химическое осаждение [140], электроосаж-

дение [148], золь-гель-покрытия [149–151], органические покрытия [152], химическое осаждение из газовой фазы [153,154], конверсионные покрытия [155,156], плазменное напыление [157] и плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [158–160].

ПЭО – это метод поверхностной обработки, включающий электрохимическое окисление вентильного металла или сплава при высоком значении напряжения, вызывающем протекание плазменных микроразрядов. В результате данного процесса формируется защитная керамикоподобная оксидная пленка на металлической поверхности, повышающая устойчивость материала к коррозии и износу и увеличивающая тем самым срок службы изделия [4,161,162]. Процесс ПЭО позволяет создать плотное и прочное покрытие на поверхности магния и его сплавов. С помощью данного метода можно снизить не только скорость коррозии магния, но и количество газообразного водорода, выделяемого в процессе разрушения. Таким образом, ПЭО – один из наиболее доступных и технологичных способов контроля биодеградации магниевого имплантационного материала [24,163–166].

Процесс ПЭО включает четыре основных этапа при формировании оксидной пленки: анодирование, за ним следуют стадии искровых разрядов, микродуговых разрядов и дуговых разрядов [167,168]. Формирование ПЭО-покрытий – сложный процесс, сопровождаемый протеканием плазмохимических, электрохимических и термохимических реакций [169–171]. Данный процесс включает в себя рост покрытия в направлении от обрабатываемой подложки к электролиту (внешний рост), а также вглубь перерабатываемой в процессе оксидирования металлической подложки (внутренний рост). В результате внешнего роста происходит плавление, окисление и затвердевание материала покрытия. Внутренний рост оксидного покрытия происходит в результате реакции кислорода с катионами металла, образованными из подложки сплава [172]. Свойства покрытий зависят от типа выбранной подложки, состава электролита, электрических параметров и продолжительности оксидирования [173–175]. Метод ПЭО позволяет формировать на поверхности вентильных металлов, в частности, биорезорбируемые и биоактивные многофункциональные покрытия, содержащие кальций-фосфатные соединения, которые являются основной минеральной составляющей костей (например, гидроксиапатит [6,129,176–180]).

Следует отметить, что сформированный ПЭО-слой не обеспечивает длительной защиты материала от коррозии в агрессивной среде из-за наличия микропор и трещин на его поверхности. Эти дефекты позволяют коррозионным агентам проникать к подложке, в результате чего скорость коррозионной деградации материала возрастает. Повышение защитных свойств, сплошности и герметичности ПЭО-слоя путем запечатывания дефектов или посредством комбинирования различных способов обработки поверхности является актуальной научной задачей [181]. Поверхность магния может быть защищена от интенсивной коррозии с помощью обработки веществами, подавляющими процесс деградации, – ингибиторами. Пористая структура ПЭО-слоев позволяет им служить основой (резервуаром с достаточной вместимостью для хранения химических веществ) для создания композиционных или гибридных покрытий с различными функциями, например свойством самозалечивания при введении в состав защитного слоя ингибиторов коррозии [182].

Существует несколько способов введения ингибитора в состав ПЭО-покрытия. Можно добавить ингибитор в электролит во время формирования ПЭО-покрытия или

после формирования оксидной матрицы, для введения в поры защитного слоя. Наноконтейнеры, такие как галлуазитные нанотрубки или слоистые двойные гидроксиды, также могут использоваться для введения ингибиторов и модификации ПЭО-покрытий. Высвобождение ингибитора из наноконтейнера активируется как ионами, вызывающими коррозию, так и ионами, образующимися в результате коррозии. После загрузки ингибиторсодержащих контейнеров в ПЭО-слой очень важно провести герметизацию защитного покрытия, чтобы избежать потери ингибитора в результате диффузии в коррозионную среду [183]. Существуют работы по добавлению ингибитора в слои, используемые для герметизации ПЭО-покрытий [184].

Одним из наиболее распространенных способов введения ингибиторов в состав ПЭО-покрытия является выдержка образца с ПЭО-слоем в растворе ингибитора и формирование ингибиторсодержащего слоя путем прямой адсорбции вещества в порах [28]. Для насыщения пор большим количеством ингибитора необходимо удалить воздух из них, так как он блокирует путь проникновения раствора. Создание низкого давления во время насыщения покрытия ингибитором помогает вытеснить воздух из пор, чтобы увеличить количество ингибитора в порах и продлить время активной защиты материала от коррозии [28].

В исследовании [185] авторы формировали защитное покрытие, выдерживая образец магниевого сплава, обработанного методом ПЭО, в этанольном растворе имидазола и 2-аминопиридина. В работе [186] проводили функционализацию ПЭО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве AZ31, с помощью галлуазитных наночастиц, заполненных ингибиторами. Авторы этого исследования заполняли поры покрытий наночастицами, модифицированными ванадатами и молибдатами (анионными неорганическими ингибиторами), а также 8-оксихинолином [186]. Авторы работы [187] выдерживали предварительно сформированное на сплаве AZ31B ПЭО-покрытие в растворе фитиновой кислоты в течение 900 с при комнатной температуре с последующей гидротермальной обработкой при 110 ºС в течение 60 мин в 0,05 моль/л растворе $CeCl_3$. В результате чего было сформировано плотное церийсодержащее покрытие с запечатанными микропорами и микротрещинами.

Для оценки эффективности действия ингибитора в составе защитного покрытия используют различные методы анализа. Самовосстановление защитных свойств покрытия на сплаве магния целесообразно изучать при формировании на поверхности искусственно созданных дефектов. Более того, для установления механизма и кинетики протекания процессов коррозии необходимо использование электрохимических сканирующих методов для более глубокого понимания коррозионного поведения образца с защитным ингибиторсодержащим покрытием [17,87].

Локальное электрохимическое поведение корродирующей поверхности, включая интенсивность анодных и катодных участков образца, может быть установлено с помощью таких методов, как SVET (метод сканирующего вибрирующего зонда) и SIET (метод сканирующего ионоселективного электрода). В работе [188] метод SVET использован для тестирования возможности самовосстановления различных композиционных покрытий. На поверхности покрытий, представляющих собой запечатанные церийсодержащими веществами ПЭО-слои, формировали пленку из слоистых двойных гидроксидов с ингибитором коррозии. Перед проведением SVET-теста были созданы искусственные дефекты для оценки способности покрытия к самозалечиванию в результате

повреждения. Методом сканирующего вибрирующего зонда было зафиксировано снижение электрохимической активности с увеличением времени выдержки. Авторы работы [24] использовали метод SIET для изучения характеристик коррозионного процесса образцов Mg с покрытиями, содержащими импрегнированный в состав ПЭО-слоя 8HQ. Было показано, что ингибитор замедлял процесс коррозионного разрушения покрытия, о чем свидетельствовал меньший диапазон изменений локального значения pH.

В первой главе данной книги изложены основы и принципы формирования самозалечивающихся покрытий, подходы к проведению скрининга ингибиторов коррозии, оценке совместимости ингибиторов с матрицей защитного покрытия. Представлена новая методика, позволяющая выбрать наиболее эффективный для защиты материала ингибитор коррозии. Все это необходимо для успешного формирования гибридных smart-покрытий. На этой основе разработаны оригинальные способы создания на сплавах магния биосовместимых ингибиторсодержащих самозалечивающихся покрытий путем импрегнации сформированного пористого ПЭО-слоя ингибитором коррозии.

Для установления кинетики и механизма процесса самозалечивания, а также для изучения способности ингибитора к подавлению коррозионного процесса при образовании дефекта использовались локальные сканирующие электрохимические методы исследования поверхности – метод сканирующего вибрирующего зонда и метод сканирующего ионоселективного электрода – в сочетании с традиционными электрохимическими методами – электрохимической импедансной спектроскопией (EIS) и потенциодинамической поляризацией (PDP).

2.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий

Процесс создания самовосстанавливающегося защитного покрытия на деформируемом сплаве магния МА8 включал две стадии. На первой получали методом ПЭО покрытие на поверхности магниевых сплавов в базовых электролитах: в водном растворе, содержащем метасиликат и фторид натрия (силикатно-фторидный, СФ-электролит: $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, 15 г/л, и NaF, 5 г/л [32,189–194]), а также в растворе, содержащем глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3, 7 г/л) (глицерофосфатный электролит, ГФ-электролит).

Плазменную электролитическую обработку сплавов в СФ-электролите проводили в течение 10 мин с использованием биполярного режима поляризации, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [1,32]. Анодная составляющая поддерживалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки напряжения 0,40–0,45 В/с, при этом плотность тока составляла 0,5–1,0 А/см^2. Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при –30 В. Продолжительность периодов анодной и катодной поляризации была одинаковой – 0,02 с. Отношение длительности анодных и катодных импульсов было равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Частота поляризующих импуль-

сов составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Режим оксидирования сплава магния в ГФ-электролите представлен в главе 1, разделе 1.2.

Для контроля и поддержания температуры электролита (15 °С) во время процесса оксидирования было использовано устройство Smart Chiller H150-3000 (LabTech Inc., Hopkinton, MA, США). После формирования базового ПЭО-слоя покрытие промывали проточной водой, сушили на воздухе.

Вторая стадия заключалась в импрегнации полученного ПЭО-покрытия ингибитором коррозии 8-оксихинолином (C_9H_7NO). Раствор 8HQ готовили посредством растворения 8HQ и гидроксида натрия NaOH в деионизированной воде при 90 °С при постоянном перемешивании (350 ± 100) об/мин. Исследованиями [24,32,195] установлено, что наибольшее количество 8HQ (около 3 г/л) растворяется при pH 12,0–12,5 (NaOH, 1,25 г/л). Образцы погружали в приготовленный раствор 8HQ и выдерживали в течение 100–120 мин при температуре 25 °С. Затем образцы сушили при температуре 65–75 ºС в течение 10–20 мин.

В итоге комплексной обработки поверхности на образцах из магниевых сплавов формировались плотные покрытия желто-зеленого цвета со средней толщиной 15–20 мкм и пористостью около 5 %.

Электрохимические свойства образцов с ПЭО-покрытием

Локальные электрохимические методы. Гетерогенность и электрохимическую активность образцов магниевого сплава с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и, для сравнения, в ГФ-электролите, исследовали методом сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) в течение 30 ч выдержки образца в 0,05 М растворе хлорида натрия. Пластины из сплава с ПЭО-слоем закреплялись на поверхности таблетки эпоксидной смолы. Площадь активной поверхности – зоны сканирования – после изоляции пчелиным воском составила 1,5 × 2,5 мм. Локальную плотность тока измеряли методом SVET с использованием Pt-Ir-электрода (Microprobe Inc., США). Локальную концентрацию H^+ измеряли методом SIET с использованием pH-селективного стеклянного капиллярного электрода (диаметр наконечника 2 мкм). Подробная информация о подготовке, калибровке электродов и методике измерения SVET/SIET описана в главе 1, разделе 1.2. Локальный pH и локальная плотность тока измерялись квазиодновременно. Измерения SVET/SIET проводились с использованием коммерческой системы Applicable Electronics (США).

Данные SVET (**рис. 2.1**) выявляют низкую электрохимическую активность образца с СФ-покрытием. Локальная плотность анодного тока в первый час выдержки образца не превышала 1 мкА/см^2, что свидетельствует об антикоррозионных свойствах сплава, обработанного методом ПЭО. Однако, несмотря на то что интенсивных коррозионных процессов материала методом SVET не было обнаружено, локальные значения pH по поверхности исследуемого материала (карта SIET, 1 ч) находились в диапазоне 8,5–9,0. Такое подщелачивание среды (уравнение 1.7) свидетельствует о проникновении агрессивной среды через ПЭО-слой к подложке из магниевого сплава, что приводит в дальнейшем к его деградации. По данным SVET, разрушение ПЭО-слоя произошло через 20 ч выдержки образца: в это время образование электрохимически неоднородных

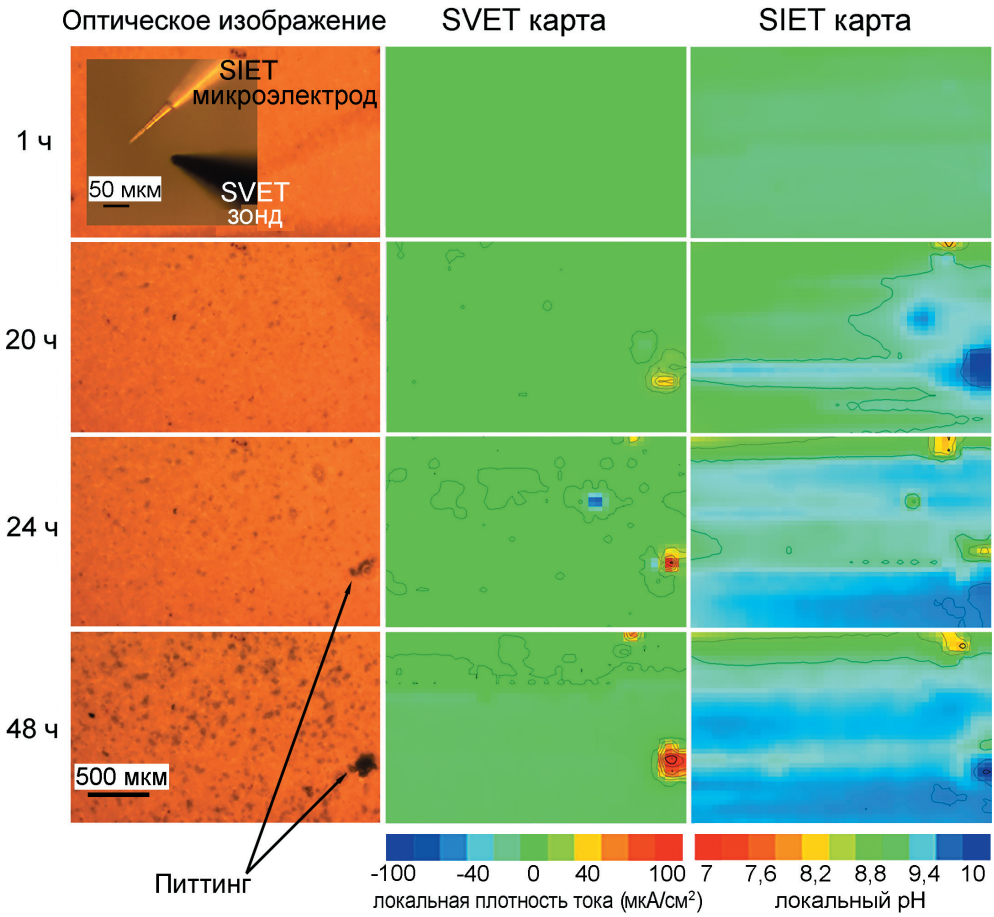


Рис. 2.1. Оптические изображения области сканирования, SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности СФ-покрытия через 1, 20, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

областей на поверхности материала было зарегистрировано на микроуровне. Методом SIET в этих областях образца сплава с покрытием также установлены зоны с высоким значением pH. Таким образом, метод SIET показал более высокую чувствительность по сравнению с SVET. Тем не менее оба электрохимических метода позволили идентифицировать электрохимически активные зоны образца до того, как точечная коррозия (питтинг) была отмечена на оптическом изображении.

Интенсивное изменение электрохимической активности образца с СФ-покрытием началось через 24 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано образование микрогальванопар на разных участках исследуемой поверхности. Плотность анодного тока в активных зонах достигала 180 мкА/см^2, а локальные значения pH практически на всей площади образца были сдвинуты в щелочную область и увеличились до 10,4 после 48 ч выдержки. Установленная SVET- и

SIET-методом электрохимическая неоднородность материала подтверждается оптическими изображениями исследуемой области. Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличилась со временем выдержки образца в агрессивной среде. Более того, в защитном слое на электрохимически активных участках поверхности наблюдались питтинги, зарегистрированные методами SVET и SIET.

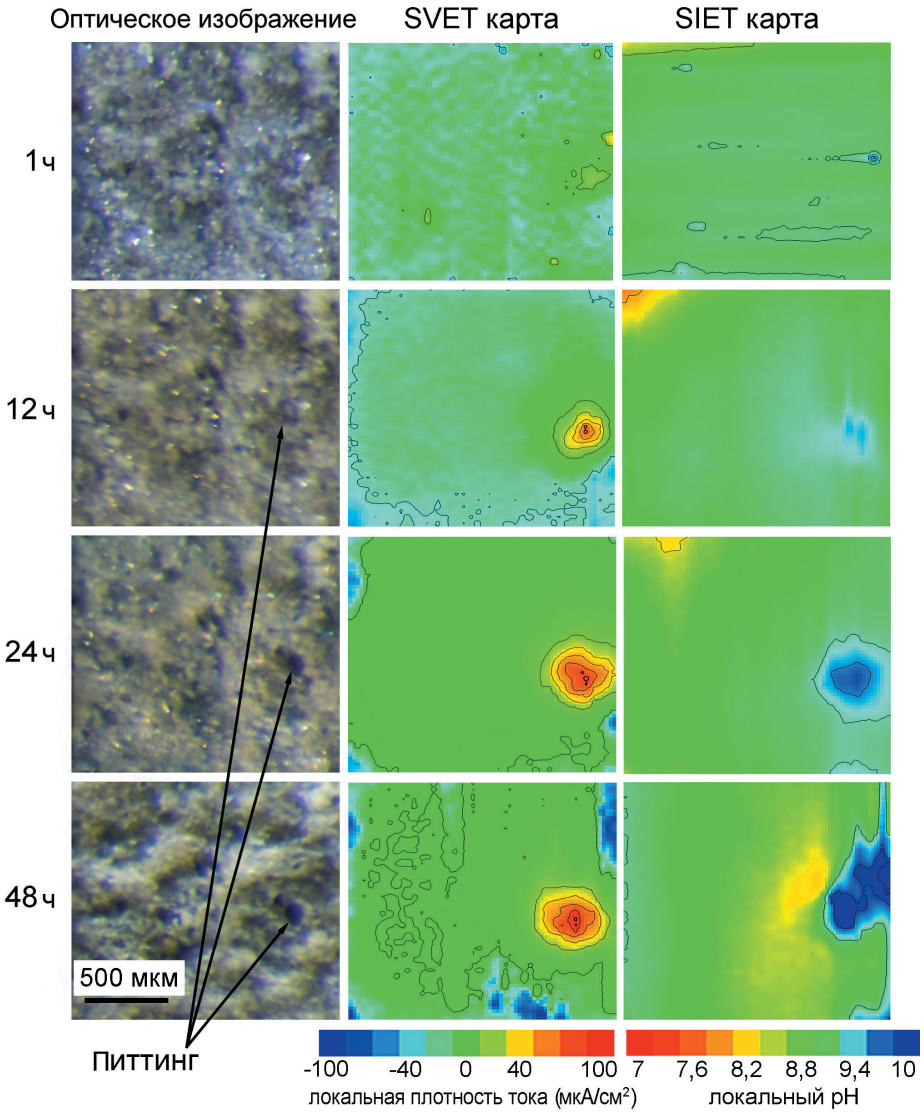


Рис. 2.2. Оптические изображения области сканирования, SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности ГФ-покрытия через 1, 12, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

Подобное коррозионное поведение было установлено и для образца с ГФ-покрытием (**рис. 2.2**). Но разрушение данного покрытия было зафиксировано уже после 12 ч выдержки материала (для СФ-покрытия через 20 ч). Это обусловлено меньшей компактностью и более высокой пористостью ГФ-покрытия по сравнению с СФ-слоем, что подтверждено СЭМ–ЭДС-анализами. Начальная стадия деградации защитного ПЭО-слоя была обнаружена с помощью SIET после 1 ч выдержки образца. Первые признаки электрохимической активности сплава магния (щелочная область) появились в правой части образца. С увеличением времени эксперимента коррозионная активность этого участка усиливалась, что следует из роста плотности тока и pH на картах SVET/SIET. Образование питтинга также подтверждается анализом оптических изображений (рис. 2.2).

Учитывая высокую склонность образцов с базовым ПЭО-покрытием к процессу питтингообразования, вызывающему деструкцию материала, защитные ПЭО-слои обработали ингибитором – раствором 8-оксихинолина.

Химический состав ингибиторсодержащих покрытий

Чтобы подтвердить импрегнирование ПЭО-покрытия 8-оксихинолином, провели его химический анализ с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния (*метод конфокальной рамановской микроспектроскопии*). В качестве образца для испытаний использовали ГФ-покрытие, содержащее ингибитор. Данный тип покрытия выбран исходя из более высокой пористости защитного слоя, позволяющей вместить большее количество ингибитора в сравнении с покрытием, сформированным в СФ-электролите. Состав покрытий исследован с применением рамановского спектрометра alpha 500, соединенного с конфокальным микроскопом (WITec, Германия). Спектры микрокомбинационного рассеяния света получены в диапазоне волновых чисел от 100 до 1200 $см^{-1}$ в течение 15 мин (900 накопленных спектров). Измерения проводили с помощью лазера с длиной волны 532 нм и программного обеспечения WITec Control. Мощность лазера уменьшили до 25 мВт, чтобы предотвратить локальный нагрев и возможную деградацию слоя ингибитора.

На **рис. 2.3** представлены два спектра микрокомбинационного рассеяния света: для кристалла порошка 8HQ и с поверхности ПЭО-покрытия, содержащего 8HQ. На спектре 8HQ установлены пики при 110, 483 и 717 $см^{-1}$, которые отвечают за торсионные колебания хинолинового кольца [196], и при 1068 и 1141 $см^{-1}$, соответствующие плоскостным изгибным колебаниям хинолинового кольца [196]. Спектр комбинационного рассеяния света образца с покрытием, содержащим ингибитор, имеет те же пики 110, 717 и 1141 $см^{-1}$, что свидетельствует об успешном импрегнировании ПЭО-слоя. Однако этот спектр показывает дополнительные полосы по сравнению со спектром порошка 8HQ – пики при 401, 823 и 962 $см^{-1}$. Пик на 401 $см^{-1}$ приписывается изгибному колебанию ν_2 фосфатных групп (HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}) [197]. Пик при 823 $см^{-1}$ может быть отнесен к присутствию силикатов в тетраэдрической конфигурации [198,199]. Широкая полоса 962 $см^{-1}$ связана с симметричными валентными колебаниями (ν_1) группы PO_4^{3-} фазы апатита [102]. Эти три полосы связаны с ПЭО-покрытием, т.е. с присутствием ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) и гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ в его составе [6].

Распределение 8HQ в составе ГФ-покрытия анализировали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии в режиме сканирования (**рис. 2.4**). Были построены

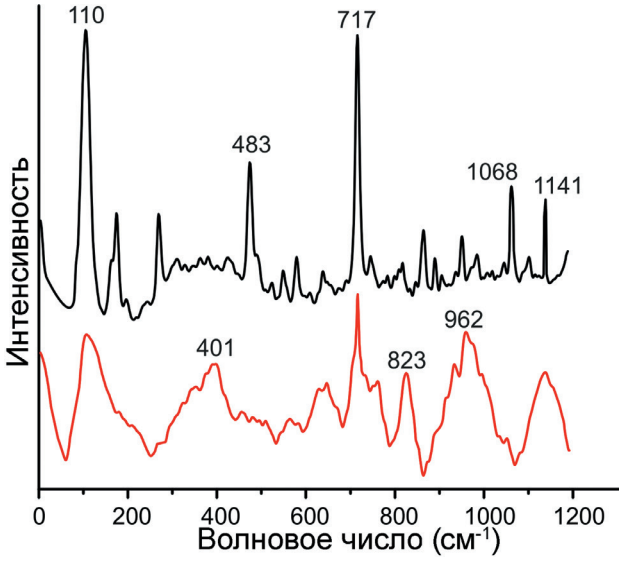


Рис. 2.3. Спектры микрокомбинационного рассеяния, полученные для кристалла порошка 8HQ (верхняя кривая) и с поверхности ПЭО-покрытия, импрегнированного 8HQ

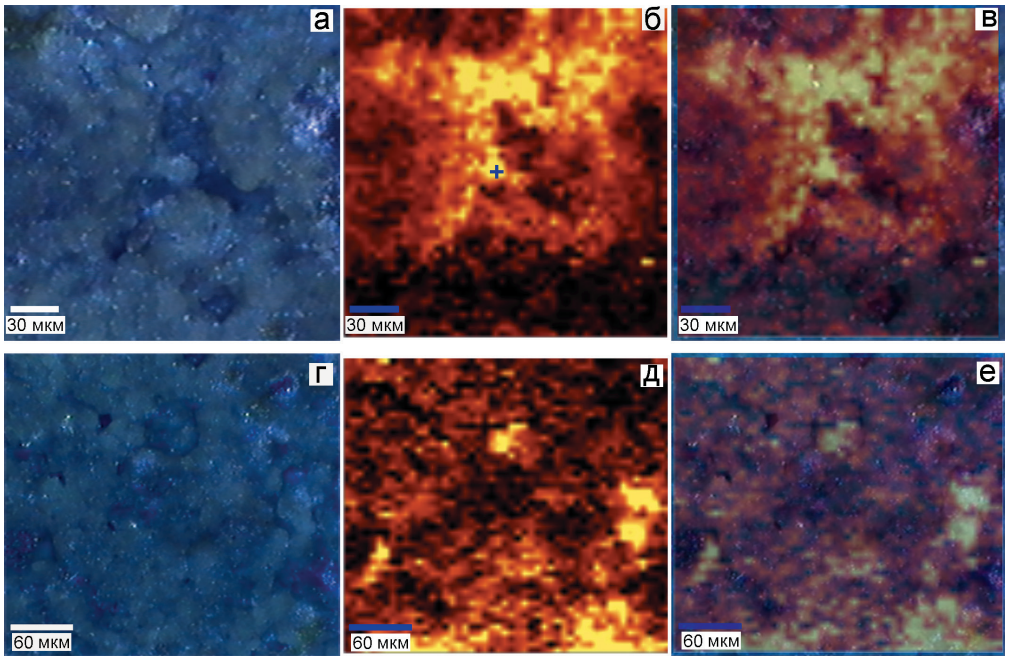


Рис. 2.4. Оптические изображения исследуемой области ПЭО-слоя, содержащего ингибитор коррозии (а, г); соответствующие 2D-карты распределения интенсивности 8HQ на поверхности покрытия (б, д); оптические изображения, совмещенные с 2D-картами (в, е). Символ «+» показывает точку на поверхности образца, в которой был снят спектр микрокомбинационного рассеяния, представленный на рис. 2.3 (нижняя кривая)

2D-карты распределения интенсивности 8HQ на пористом слое ПЭО-покрытия. 2500 спектров микрокомбинационного рассеяния света получено из двух различных зон защитного покрытия (каждая зона содержала 50 × 50 спектров, время интегрирования 1 с), представленных на оптических изображениях (рис. 2.4 а, г). Размер анализируемой области поверхности составил 200 × 200 и 320 × 280 мкм. 2D-карта распределения интенсивности построена с использованием фильтра, который применялся ко всем спектрам в диапазоне от 690 до 750 $см^{-1}$, что соответствует интенсивной полосе 8HQ при 717 $см^{-1}$ (рис. 2.3).

Обе полученные карты (рис. 2.4 б, д) демонстрируют высокую интенсивность распределения 8HQ на поверхности ПЭО-покрытия (желто-оранжевые области), что также видно на оптических изображениях. Дополнительную информацию можно получить при наложении 2D-карты интенсивности на оптические изображения (рис. 2.4 в, е). Анализ данных показывает, что большая часть 8HQ адсорбируется на поверхности ПЭО-слоя (рис. 2.4 в), при этом некоторая часть ингибитора проникает также в поры защитного покрытия (рис. 2.4 е).

Таким образом, согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находился на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии.

Далее исследовали антикоррозионные свойства покрытий, обработанных 8-оксихинолином.

Электрохимические свойства образцов с ингибиторсодержащими покрытиями

Традиционные электрохимические методы. Электрохимические свойства образцов с ингибиторсодержащими покрытиями (и, для сравнения, с базовым СФ-покрытием и без покрытия) исследовали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с использованием электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами 20 × 20 × 1 мм. Для управления экспериментом использовали программное обеспечение CorrWare/Zplot, VersaSTUDIO, для обработки данных PDP, EIS и OCP – программное обеспечение CorrView/ZView. Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов.

При проведении измерений в качестве электролита использовали 3 масс.% водный раствор NaCl (pH = 7). Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин для установления стационарного потенциала с регистрацией во времени значений OCP – потенциала разомкнутой цепи.

Методом PDP образцы поляризовали начиная от потенциала $E = E_C - 300$ мВ до $E_C + 900$ мВ. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Расчет основных коррозионных параметров по экспериментальным поляризационным кривым (**рис. 2.5**) был проведен с использованием алгоритма Левенберга–Марквардa (LEV) и уравнения Батлера–Фольмера (1.5).

Экспериментальные данные PDP (**табл. 2.1**) показывают улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении с материалом не только без защитного слоя, но и с базовым ПЭО-покрытием. Значение плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор 8HQ, составило

86 нА/см^2, что в 1000 раз меньше, чем для образца без защитного покрытия (53 мкА/см^2), и почти в 10 раз меньше, чем для образца с базовым ПЭО-слоем (810 нА/см^2). Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8HQ, имеет более положительный коррозионный потенциал и более высокое значение поляризационного сопротивления (R_P = 420 кОм·см^2) в сравнении с образцами без защитного слоя (R_P = 1,8 кОм·см^2) и с базовым ПЭО-покрытием (R_P = 60 кОм·см^2). В табл. 2.1 также представлены тафелевские анодный, β_a, и катодный, β_c, углы наклона соответствующих линейных участков поляризационных кривых, рассчитанные с использованием метода LEV [200,201]. Значение хи-квадрата (χ^2) при расчете параметров не превышало 0,1, что можно объяснить неидеальной поверхностью исследуемого образца. Следует отметить, что поляризационное воздействие на исследуемый образец, реализуемое в процессе снятия PDP-кривой (рис. 2.5), было использовано в данном эксперименте для интенсификации коррозионного процесса.

Таблица 2.1

Основные электрохимические параметры образцов с различными поверхностными слоями

Образец	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2	I_C, А/см^2	E_C, В	R_p, Ом·см^2	β_a, мВ/ декада	β_c, мВ/ декада
Без покрытия	$1,9\cdot10^3$	$5,3\cdot10^{-5}$	–1,59	$1,8\cdot10^3$	77	169
С ПЭО-покрытием	$3,0\cdot10^4$	$8,1\cdot10^{-7}$	–1,51	$6,0\cdot10^4$	264	296
С ингибиторсодержащим покрытием	$1,7\cdot10^5$	$8,6\cdot10^{-8}$	–1,44	$4,2\cdot10^5$	114	168

Примечание. По данным потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии.

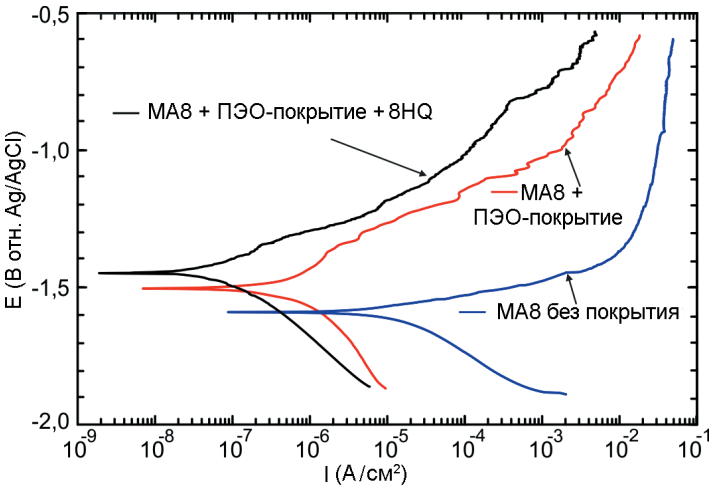


Рис. 2.5. Поляризационные кривые, записанные в 3% растворе NaCl, для сплава МА8 с поверхностными слоями различного уровня антикоррозионной защиты

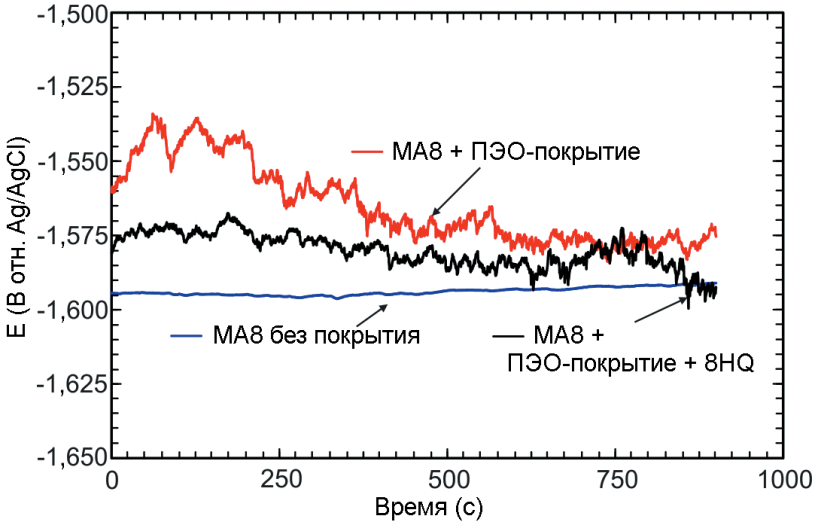


Рис. 2.6. Изменение электродного потенциала во времени (15 мин) в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Изменение электродного потенциала во время выдержки в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки представлено на **рис. 2.6.** Последнее значение потенциала поддерживалось потенциостатически при последующих измерениях методом EIS.

Влияние способа обработки поверхности образцов на их электрохимические свойства оценивали с помощью электрохимической импедансной спектроскопии. Для записи спектров EIS использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Спектры были записаны при потенциале свободной коррозии (OCP), который регистрировали в течение начальной выдержки образца (15 мин) в растворе для достижения равновесия. Спектры записывались в диапазоне частот от 100 кГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 7 точек на декаду. Для моделирования экспериментальных данных импедансных спектров использовали эквивалентные электрические схемы (ЭЭС).

Спектры были получены в 3% растворе NaCl до (**рис. 2.7**) и после (**рис. 2.8**) потенциодинамической поляризации. Импедансные спектры содержат экспериментальные данные и теоретические кривые, описывающие экспериментальные результаты посредством ЭЭС (**рис. 2.9**). Теоретические кривые на рисунках 2.7 и 2.8 построены на основании рассчитанных параметров ЭЭС (**табл. 2.2**).

Электрохимические параметры поверхностной пленки образца без покрытия, а также пористого и беспористого слоев образцов с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием до и после проведения эксперимента потенциодинамической поляризации рассчитаны путем моделирования экспериментальных EIS-данных с использованием ЭЭС (табл. 2.2). Погрешность для расчетных значений основных параметров (*CPE* и *R*) эквивалентных электрических схем не превышала 5 %.

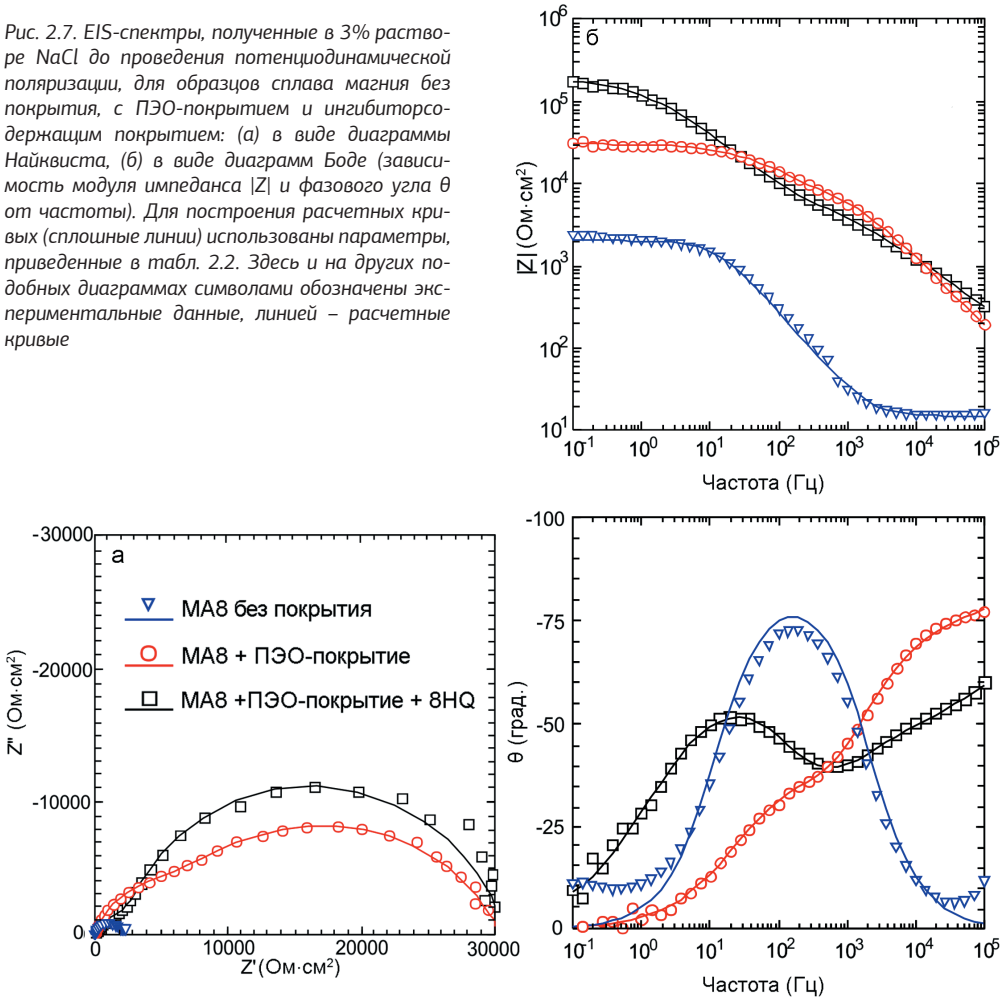


Рис. 2.7. EIS-спектры, полученные в 3% растворе NaCl до проведения потенциодинамической поляризации, для образцов сплава магния без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: (а) в виде диаграммы Найквиста, (б) в виде диаграмм Боде (зависимость модуля импеданса |Z| и фазового угла θ от частоты). Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 2.2. Здесь и на других подобных диаграммах символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Таблица 2.2

Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов сплава магния с различной обработкой поверхности до (верхняя строка) и после (нижняя строка) поляризационного воздействия

Образец	CPE_1		R_1, Ом·см²	CPE_2		R_2, Ом·см²
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
Без покрытия	–	–	–	$7{,}6\cdot10^{-6}$	0,93	$1{,}7\cdot10^{3}$
	–	–	–	$2{,}0\cdot10^{-4}$	0,96	$1{,}1\cdot10^{2}$
С ПЭО-покрытием	$1{,}6\cdot10^{-7}$	0,79	$4{,}8\cdot10^{3}$	$1{,}3\cdot10^{-7}$	0,80	$2{,}4\cdot10^{4}$
	–	–	–	$5{,}2\cdot10^{-5}$	0,88	$8{,}6\cdot10^{2}$
С ингибиторсодержащим	$6{,}3\cdot10^{-8}$	0,83	$5{,}0\cdot10^{3}$	$6{,}0\cdot10^{-8}$	0,98	$2{,}7\cdot10^{4}$
покрытием	$4{,}1\cdot10^{-7}$	0,67	$3{,}9\cdot10^{3}$	$5{,}9\cdot10^{-7}$	0,76	$2{,}5\cdot10^{4}$

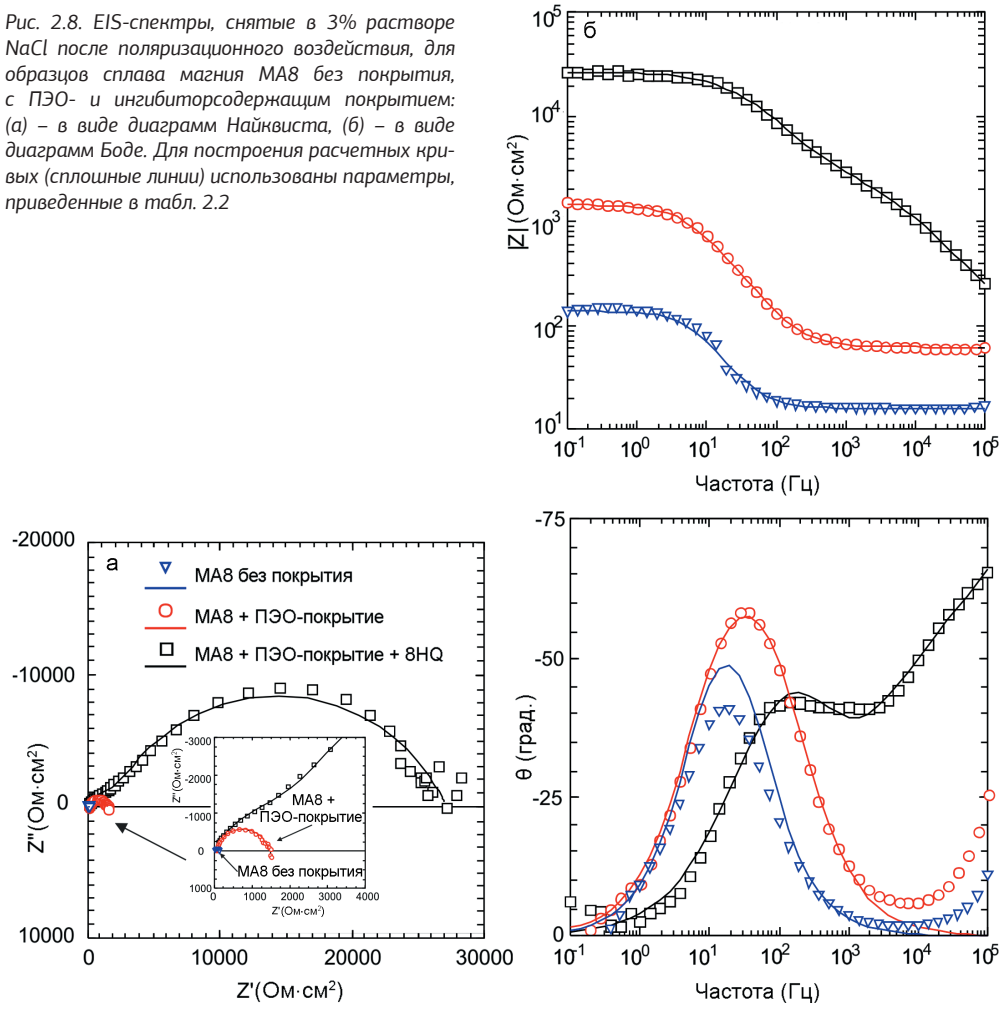


Рис. 2.8. EIS-спектры, снятые в 3% растворе NaCl после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием: (а) – в виде диаграмм Найквиста, (б) – в виде диаграмм Боде. Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 2.2

Анализ графиков зависимости модуля импеданса от частоты (диаграмма Боде, рис. 2.7б) подтверждает выводы, сделанные на основе результатов PDP-теста. Значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образца с ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раза выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на 2 порядка выше, чем для сплава без покрытия: 170 кОм·см^2 против 30 и 1,9 кОм·см^2 соответственно (табл. 2.1).

Зависимость фазового угла θ от частоты (диаграмма Боде, рис. 2.7б) указывает на изменение морфологии и гетерогенности материала при образовании композиционного ингибиторсодержащего покрытия.

Для образца без покрытия, за счет присутствия на поверхности естественно сформированной оксидно-гидроксидной пленки, импедансный спектр характеризуется одной временной константой (рис. 2.7б), описываемой ЭЭС с одной *R–CPE*-цепочкой

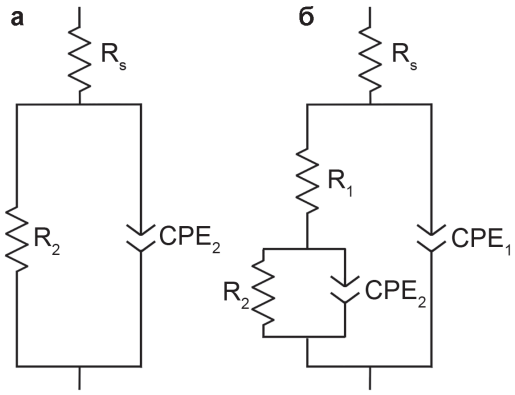


Рис. 2.9. ЭЭС, состоящие из одной R–CPE (а) и двух R–CPE (б) цепочек. Rs – сопротивление электролита. Схемы использовались для моделирования экспериментальных импедансных спектров (рис. 2.7 и 2.8) путем расчета оптимальных параметров (табл. 2.2)

(*CPE* – элемент постоянного сдвига фаз) (**рис. 2.9а**) [29]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе для электрохимического моделирования EIS-спектров, хорошо коррелируют с ЭЭС, используемыми различными научными группами [67,202–215].

В импедансном спектре базового ПЭО-покрытия две временные константы (рис. 2.7б). Первая, описывающая геометрическую емкость всего покрытия (учитывая его пористую часть), имеет максимум фазового угла при –75° и находится в диапазоне частот от 1 кГц до 0,1 МГц. Менее выраженная вторая временная константа, отражающая беспористую часть ПЭО-слоя, имеет максимум фазового угла при –40° и расположена в диапазоне частот 0,1–1 кГц. EIS-спектры базового и ингибиторсодержащего покрытия описаны с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$) с помощью последовательно-параллельной ЭЭС с двумя *R–CPE*-цепочками, где элементы R_1–CPE_1 характеризуют пористую часть защитного слоя, в то время как элементы R_2–CPE_2 связаны с беспористым слоем (ЭЭС на рис. 2.9б).

Для покрытия, содержащего ингибитор, вторая временная константа в EIS-спектре более выражена, обладает максимумом фазового угла при –50° на более низкочастотном участке (20 Гц) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Это связано с более высоким значением импеданса для ингибиторсодержащего покрытия, рассчитываемого по формуле (2.1) [216].

$$Z_{CPE} = 1 / [Q(j\omega)^{n}], \qquad (2.1)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$); $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; n – экспоненциальный коэффициент, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \le n \le 1$); Q – коэффициент *CPE*, или постоянная *CPE*, являющийся частотно независимым параметром [217,218]. При $n = 1$, 0 или –1 Q вырождается до идеальной емкости (C), проводимости ($1/R$) и индуктивности (L) соответственно [32,67,201]. Использование элемента *CPE* в эквивалентной электрической схеме обусловлено неоднородностью исследуемой системы.

Рассчитанные значения параметров элементов ЭЭС (табл. 2.2) полностью согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (табл. 2.1). Тенденция снижения параметра Q элементов CPE_1 и CPE_2 у ингибиторсодержащего покрытия в сравнении с базовым означает, что вместе с увеличением геометрической

толщины покрытия, импрегнированного 8HQ, и уменьшением диаметра пор возрастает толщина беспористого подслоя за счет осаждения частиц ингибитора коррозии внутри пористой части защитного покрытия. Увеличение сопротивления электролита в порах (R_1) говорит о сокращении диаметра каналов пор и общем уменьшении количества дефектов на поверхности покрытия. Отклонение величины параметра n в табл. 2.2 от единицы описывает уровень гетерогенности сформированных слоев.

После проведения потенциодинамической поляризации образцов, активирующей анодное растворение, величина модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0{,}1$ Гц (рис. 2.8б), составила для образца с ингибитором 26 кОм·см^2, что значительно превышает величину данного параметра для образцов без защитного слоя (0,13 кОм·см^2) и с базовым ПЭО-слоем (1,5 кОм·см^2). Это дополнительно свидетельствует о сохранении повышенных защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия после коррозионного воздействия в результате анодной поляризации.

EIS-спектры, представленные на диаграмме Боде (рис. 2.8б), для базового ПЭО-слоя имеют одну ярко выраженную временную константу, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия. Импедансный спектр можно моделировать с использованием последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемы, включающей две *R–CPE*-цепочки (рис. 2.9б), однако при этом точность расчета (χ^2) снижается: $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ для ЭЭС с одной *R–CPE*-цепочкой (рис. 2.9а), $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-2}$ для ЭЭС с двумя *R–CPE*-цепочками (рис. 2.9б).

Для ингибиторсодержащего покрытия после поляризации EIS-спектр по-прежнему характеризуется двумя временными константами, что свидетельствует о более высоком коррозионном сопротивлении данного защитного слоя в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Частотный диапазон для второй временной константы, имеющей максимум фазового угла при –44°, перемещается в направлении более высокой частоты (100 Гц), что говорит о снижении величины импеданса для самовосстанавливающегося защитного слоя в результате PDP-теста. Полное сопротивление (R_1+R_2) после поляризационного воздействия для базового ПЭО-слоя снижается более чем в 30 раз (с 29 до 0,86 кОм·см^2), а для ингибиторсодержащего покрытия практически не изменяется (32 кОм·см^2 до поляризации и 29 кОм·см^2 после) (табл. 2.2). Величина полного сопротивления переменному току (модуля импеданса, измеренного на низкой частоте 0,1 Гц) после потенциодинамической поляризации снижается, однако по-прежнему остается на 2 порядка выше для сплава с ингибиторсодержащим покрытием по сравнению с необработанным сплавом. Это свидетельствует о наличии у покрытия, импрегнированного 8HQ, дополнительных защитных свойств, активирующихся при интенсивном коррозионном воздействии агрессивной среды и препятствующих значительной деградации образца.

Значение эффективности действия ингибитора (*ЭИ*), рассчитанное по формуле (1.6), было равно 75 %.

Для установления скорости коррозионной деградации с помощью волюмометрического анализа образцы размером 10 × 10 × 1,5 мм (общая площадь поверхности 2,6 см^2) выдерживали в коррозиметре, заполненном 3% раствором NaCl. Скорость деградации для образцов с импрегнированным 8-оксихинолином защитным покрытием, оцененная согласно уравнению (1.1), через 40 сут пребывания в 3% растворе хлорида натрия, была равна 0,117 мм/год, для сплава с базовым ПЭО-покрытием – 0,141 мм/год, а для сплава МА8 без защитного слоя – 1,038 мм/год. Сравнение этих величин указывает на сниже-

ние коррозионной активности на порядок для сплава магния с покрытием, содержащим 8HQ, относительно образца без покрытия и на 17 % – относительно образца с базовым ПЭО-слоем.

Таким образом, разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава ингибиторсодержащего защитного покрытия. Импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах. Покрытие, содержащее ингибитор, проявляет улучшенные защитные свойства (R_P = 420 кОм·см^2; I_C = 86 нА/см^2) при воздействии коррозионно-активной хлоридсодержащей среды. Плотность тока коррозии для такого покрытия на 3 порядка ниже, а значение модуля импеданса на 2 порядка выше, чем для образца без покрытия. Результаты анализа электрохимических параметров пористой и беспористой частей антикоррозионного слоя, рассчитанных до и после поляризации, свидетельствуют о высоких защитных свойствах ингибиторсодержащего покрытия. Данные свойства проявляются и при интенсивном коррозионном воздействии 3% раствора NaCl, они предотвращают значительное разрушение материала. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными различными научными группами, работающими с такими ингибиторами коррозии, как 8-оксихинолин [69,70,72,73,75,219].

2.3 Локальная коррозия сплава с самовосстанавливающимся покрытием, содержащим искусственно созданный дефект: кинетика, механизм и защита

Известно, что поры и различные дефекты, присутствующие в покрытиях или возникшие в течение срока службы, создают пути для коррозийной среды, инициирующей коррозионные процессы на поверхности металла [163,220–225]. Поэтому исследование защитных свойств покрытия с искусственно сформированным дефектом в присутствии ингибитора коррозии является лучшим способом для понимания и детального изучения кинетики и механизма процесса самовосстановления поверхностных слоев. Для этих исследований была использована система SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). Технологии SVET/SIET позволяют получить детальную информацию о процессе коррозии на границе раздела гетероструктура/электролит и защитных свойствах покрытия [226–230].

При проведении SVET/SIET-тестов H^+-селективный микроэлектрод был откалиброван в 0,05 М растворах NaCl при фиксированных значениях pH. Угол наклона нернстовской зависимости (электродной функции) составлял (58,3 ± 0,5) мВ/pH. Образцом служила пластина (2 × 1 × 0,2 см) магниевого сплава МА8 с покрытием, установленная на полимерной таблетке. Исследуемая область образцов варьировала в зависимости от режима съемки и не превышала 16 мм^2 (после изоляции воском). Все образцы были исследованы в 0,05 М NaCl.

Развитие процесса коррозии на поверхности сплава МА8 с базовым ПЭО-покрытием фиксировалось методами SVET/SIET в течение 48 ч выдержки образца в коррозионно-активной среде. На поверхности композиционного ингибиторсодержащего покрытия ввиду его лучших защитных свойств фиксация проводилась в течение 168 ч (7 сут).

Эффективность активной антикоррозионной защиты, обеспечиваемой ингибиторсодержащими покрытиями, определяли в области искусственно созданного дефекта. Дефекты формировали для инициации локальной коррозионной активности и мониторинга процесса деградации при погружении материала в агрессивный раствор NaCl [24,223,231].

Дефект на поверхности базового и самовосстанавливающегося покрытий был сформирован в виде царапины (**рис. 2.10**) с помощью алмазного конусного индентора Роквелла с углом 120° и сферическим закруглением радиусом 200 мкм при вершине, при постоянной скорости перемещения индентора 1 мм/мин и нагрузке 8 Н (установка Revetest Scratch Tester, CSM Instruments, Швейцария). Для полной сопоставимости полученных результатов геометрические пропорции царапины (глубина, длина и ширина) на ингибиторсодержащем покрытии и базовом ПЭО-слое были идентичны: длина 2 мм, глубина царапины, установленная профилометром, 20 мкм, ширина 250 мкм.

Морфология поверхности и толщина полученного композиционного покрытия исследованы с помощью СЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения (**рис. 2.11**). Поперечное сечение покрытия готовили методом шлифовки и полировки образца на установке Tegramin-25 (Struers, Дания). Пластины образцов были закреплены с помощью эпоксидной смолы SpeciFix. После предварительной обработки поверхности наждачной бумагой с уменьшением абразива из SiC до 15 мкм образец шлифовали на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм, а затем полировали последовательно на дисках MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм

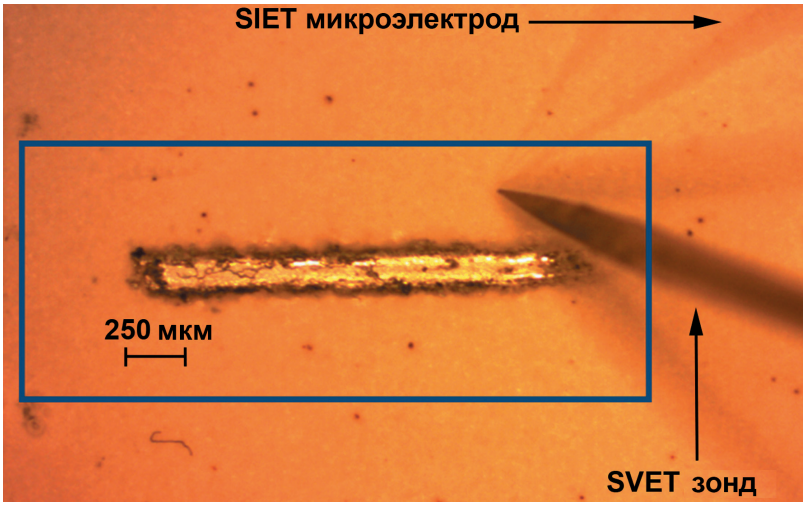


Рис. 2.10. Искусственный дефект на поверхности базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8. Контуром обозначена исследуемая область

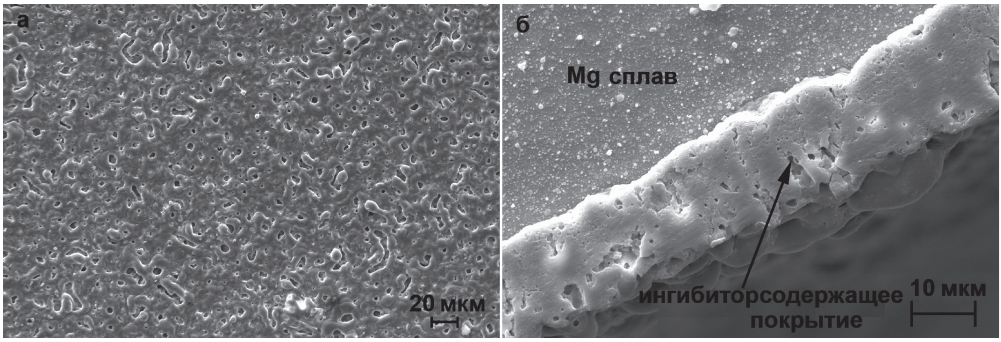


Рис. 2.11. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ингибиторсодержащего покрытия. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40

алмазных суспензий соответственно. В качестве охлаждающей и смазочной жидкости для шлифовки и полировки применяли DP-Lubricant brown. После завершения процесса полировки образцы промывали деионизированной водой, обезжиривали этанолом и высушивали на воздухе. Все расходные материалы для шлифовки и полировки произведены компанией Struers (Дания).

Установлено, что после введения в пористую часть покрытия ингибитора коррозии его средняя толщина, 16 мкм, не изменилась. Поверхность композиционного покрытия является однородной, имеет поры, которые служат контейнерами для ингибитора.

Чтобы оценить степень подавления коррозионной активности в области дефекта на ингибиторсодержащем покрытии на микроуровне, были проведены локальные электрохимические измерения [166].

В области с дефектом на базовом ПЭО-покрытии процесс коррозии начался сразу после взаимодействия дефектной области с 0,05 М раствором NaCl. Спустя 2 ч пребывания образца в агрессивной среде методом SVET зафиксирована локальная анодная зона (зона с высокими значениями плотности тока) в левой части дефектной области (**рис. 2.12**).

Следует отметить, что в неповрежденной зоне может происходить деструкция ПЭО-слоя, так как в его состав входит MgO – неустойчивое соединение, в водных средах переходящее в $Mg(OH)_2$. Данный процесс обусловливает постепенное растворение поверхностного слоя базового ПЭО-покрытия и дальнейшее коррозионное разрушение магниевого сплава. Процесс коррозии сплава также может быть вызван наличием микродефектов в пористой части ПЭО-слоя.

По данным SVET, для магниевого сплава с дефектом на базовом ПЭО-слое (рис. 2.12а) спустя 2 ч экспонирования в коррозионной среде максимальная разница значений плотности тока ($\Delta j_{лок}$) между катодными (областями с низкими значениями плотности тока) и анодными зонами составила 100 мкА/см^2. Для образца с ингибиторсодержащим покрытием активацию коррозионного процесса на правом участке дефектной области зарегистрировали спустя 4 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде (рис. 2.12б). Было установлено формирование анодной зоны. Разность плотности тока между катодной и анодной зонами была равна $\Delta j_{лок}$ = 3,2 мкА/см^2 (рис. 2.12б).

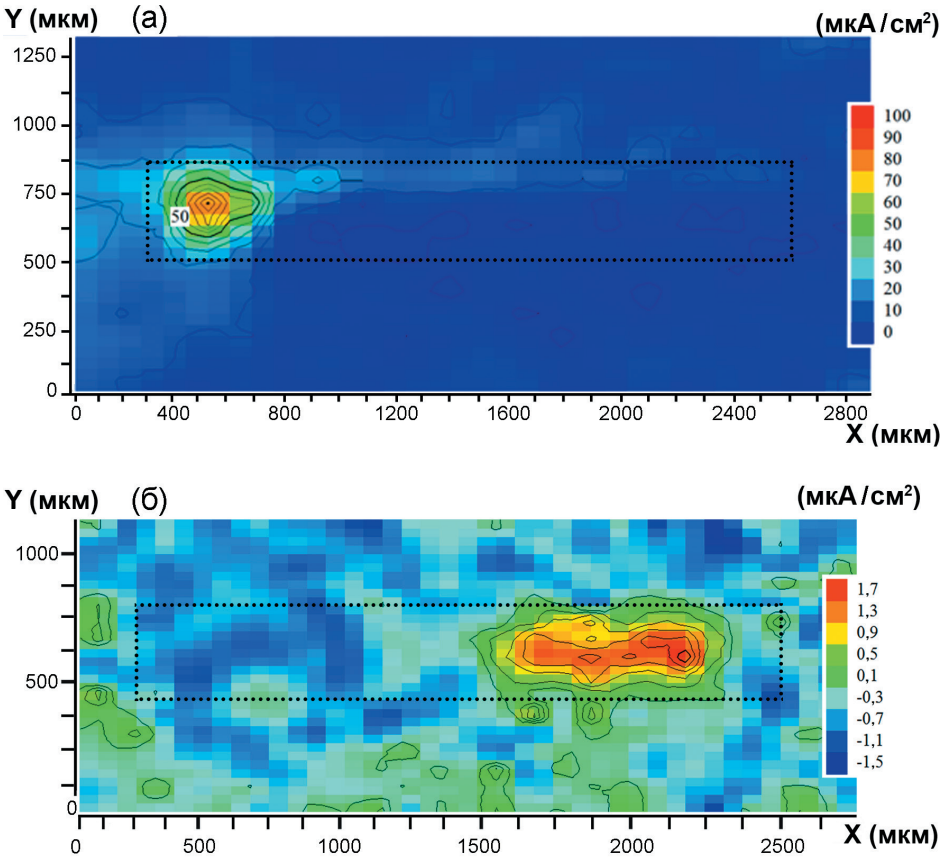


Рис. 2.12. Карты SVET, отражающие распределение локальной плотности тока по поверхности: (а) базового ПЭО-покрытия с дефектной областью спустя 2 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl, (б) самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Красно-оранжевая зона – анодная область с более высокими значениями плотности тока. Исследуемая зона отмечена контуром на рис. 2.10. Область царапины обозначена пунктиром

Мы видим, что на начальной стадии развития коррозионного процесса (первые 4 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl) деградация сплава магния в области дефекта для образца с покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, осуществлялась в 30 раз медленнее, чем для сплава с базовым ПЭО-слоем.

Спустя 30 ч выдержки у образца с ингибиторсодержащим покрытием локальная плотность тока в зоне дефекта возрастает до 6 мкА/см^2 (**рис. 2.13**). Интенсификация коррозионной активности наблюдается по всему дефектному участку (зеленая, желтая и красная зоны) с локализацией анодной области в левой части царапины (желтая область).

Следует отметить, что у образца с базовым ПЭО-покрытием через 18 ч экспонирования в хлоридсодержащей среде методом SVET зарегистрировано снижение электрохимической активности в дефектной зоне, что связано со снижением скорости коррозионного процесса за счет пассивации материала, формирования пленки продуктов

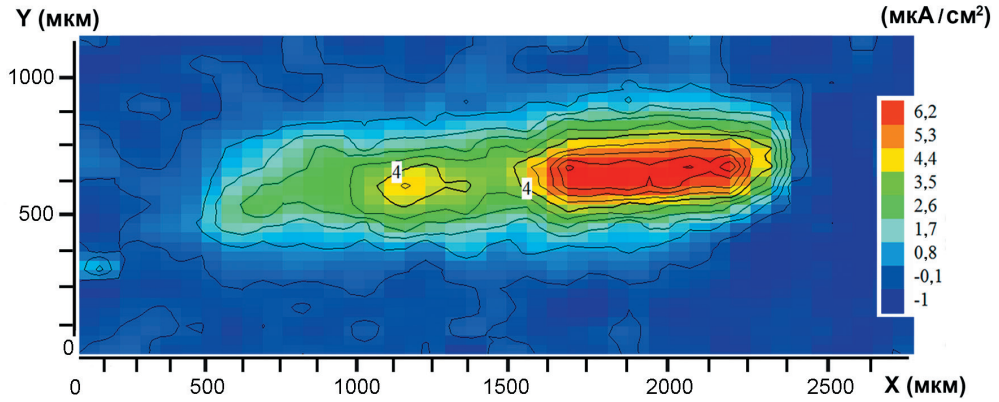


Рис. 2.13. Карта SVET по распределению значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в ПЭО-покрытии, пропитанном ингибитором коррозии, спустя 30 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Процесс коррозии начал развиваться более интенсивно по всей длине дефекта

коррозионного разрушения материала, состоящей преимущественно из $Mg(OH)_2$. Теоретически это снижение могло быть также обусловлено снижением чувствительности метода SVET к определению локальной плотности тока из-за того, что с увеличением глубины дефектной области в результате интенсивного растворения магниевого сплава увеличивается расстояние между зондом и поверхностью образца. Однако с помощью технологии SIET, обладающей более высокой чувствительностью для установления коррозионного поведения материала на микроуровне, было зафиксировано изменение значений локального pH.

Методом SIET на базовом ПЭО-покрытии в области царапины было зарегистрировано формирование микрогальванопары спустя 2 ч воздействия агрессивной среды на образец (**рис. 2.14**). Правая часть дефектной зоны выступает в роли локального катода (область с более высокими значениями pH), левая – в роли локального анода (область с меньшими значениями pH).

Реакция восстановления водорода из воды является основным катодным процессом (1.7), приводящим к локальному подщелачиванию среды, в результате чего, согласно данным SIET, pH раствора повышается до 12,6.

В анодной области реализуется окисление магниевого сплава (1.8). Снижение pH в локальной анодной зоне до значения <8 (рис. 2.14) объясняется реакцией растворения и гидролиза магния (1.9).

После 30 ч выдержки образца процесс коррозии на поверхности базового ПЭО-слоя, согласно данным SIET, начал равномерно развиваться по всей зоне дефекта (**рис. 2.15**). Значения pH во всей зоне дефекта были менее 8, т.е. вся эта область была анодной.

Учитывая, что величина pH в дефектной зоне базового ПЭО-слоя достигает 12 в начальный момент времени (рис. 2.14), в самозалечивающемся покрытии ингибитор коррозии, адсорбированный на поверхности и в порах близлежащего неповрежденного ПЭО-слоя, будет интенсивнее растворяться и взаимодействовать с ионами Mg^{2+}, так как растворимость 8HQ увеличивается в щелочных средах [24,32].

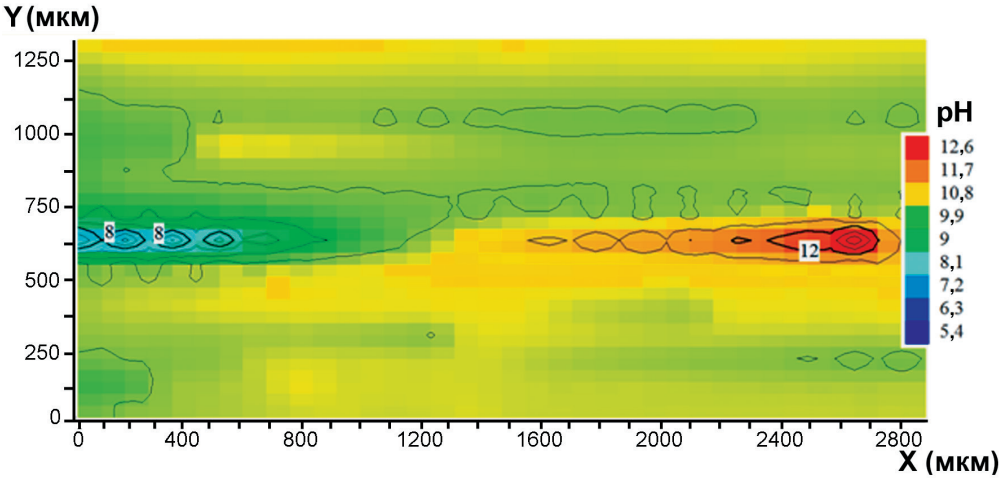


Рис. 2.14. Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной зоной спустя 2 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl. Произошло формирование микрогальванопары. Красно-оранжевая зона – катодная область, синяя – анодная

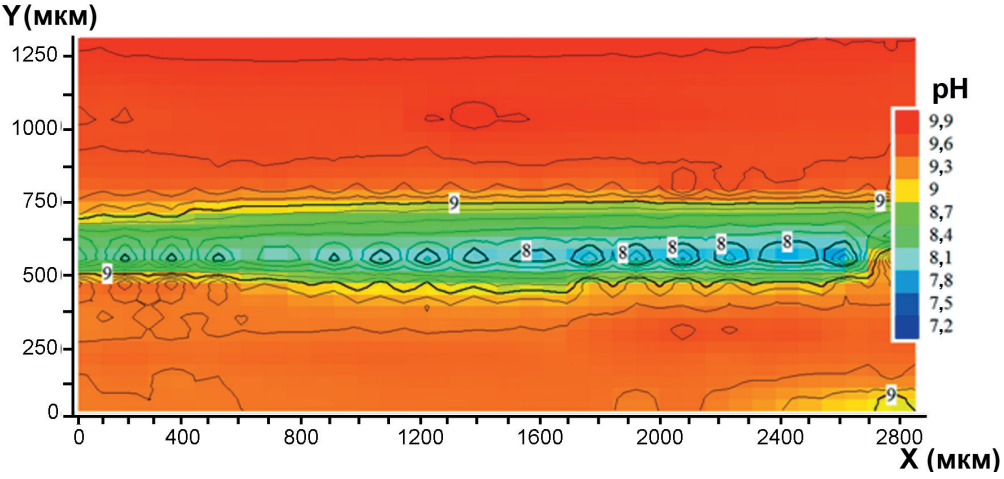
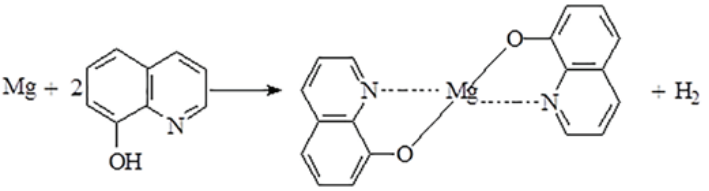


Рис. 2.15. Карта SIET по распределению pH на поверхности образца с дефектом в базовом ПЭО-покрытии спустя 30 ч пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl. Вся зона дефекта стала анодной (синяя область)

8-оксихинолин слаборастворим в водных растворах при pH = 7 и в результате импрегнации им ПЭО-слоя осаждается на поверхности и в порах покрытия, где находится в исходном состоянии. Изменения pH в зоне дефекта – в анодной (1.8, 1.9) и катодной областях (1.7) – повышают растворимость 8HQ и обеспечивают его взаимодействие с ионами Mg^{2+} (обобщенная реакция 2.2).

Химическая реакция 8HQ с ионами магния реализуется после повреждения покрытия (формирования микродефектов) в ходе процесса коррозии. Повышение защит-

ных свойств ингибиторсодержащего покрытия обусловлено формированием внутрикомплексного малорастворимого хелатного соединения, а именно оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, защищающего ПЭО-слой от прямого коррозионного воздействия агрессивной среды.



(2.2)

Спустя 4 ч выдержки образца с самозалечивающимся покрытием в 0,05 М растворе NaCl методом SIET в области царапины (анодный участок) было зарегистрировано более высокое значение pH по сравнению с бездефектным участком (катодными областями) покрытия (**рис. 2.16а**). Полученный результат вызван реакцией ионов Mg^{2+}, выделившихся при анодном процессе деструкции сплава (1.8), с адсорбированным в порах и на поверхности защитного слоя 8-оксихинолином по реакции (2.2). Высокие значения pH объясняются присутствием ионов OH^-, образованных при катодном процессе коррозии магния (1.7). Взаимодействие ионов магния с 8HQ по реакции (2.2) создает избыток несвязанных гидроксид-ионов в зоне дефекта, в то время как на поверхности базового ПЭО-покрытия (без 8HQ) ионы Mg связывают гидроксид-ионы и, следовательно, не могут предотвратить снижение pH (1.9). Следует отметить, что основными химическими реакциями, реализующимися в хлоридсодержащих средах в процессе коррозии и самозалечивания, являются (1.7–1.9, 2.2). В таких средах в области дефекта могут происходить и другие химические реакции, но, согласно литературным данным [232,233] и результатам предыдущих исследований [190], эти реакции не оказывают существенного влияния на основной процесс коррозии магния и его сплавов.

Невысокая величина ΔpH = 0,6 между точками экстремума в анодной и катодной зонах сплава с самозалечивающимся покрытием (рис. 2.16а) при экспонировании в 0,05 М растворе NaCl по сравнению с начальным значением ΔpH = 7,2 для базового ПЭО-покрытия (рис. 2.14) указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с ингибиторсодержащим покрытием. Данный результат обусловлен взаимозависимостью параллельных реакций (1.7) и (1.8): при медленном окислении магния (1.8) за счет импрегнирования 8HQ в покрытие скорость эмиссии OH^- в коррозионную среду (1.7) также не будет высокой и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.

Судя по значениям локального pH, полученным методом SIET после 30 ч выдержки образца, электрохимическая активность в зоне дефекта ингибируется 8-оксихинолином, так как в зоне царапины по-прежнему регистрируется подщелачивание среды (рис. 2.16б). Отметим, что на этом этапе выдержки образца в результате аккумулирования OH^- верхний предел pH увеличился всего на 0,77 по сравнению с таковым для образца через 4 ч пребывания в растворе: 9,73 (рис. 2.16б) против 8,96 (рис. 2.16а). Величина ΔpH = 0,56 против ΔpH = 2,7 для сплава с базовым ПЭО-покрытием свидетельствует о более низкой скорости коррозионных деструктивных процессов (реакции 1.7, 1.8) в области дефекта самозалечивающегося покрытия (**рис. 2.17**).

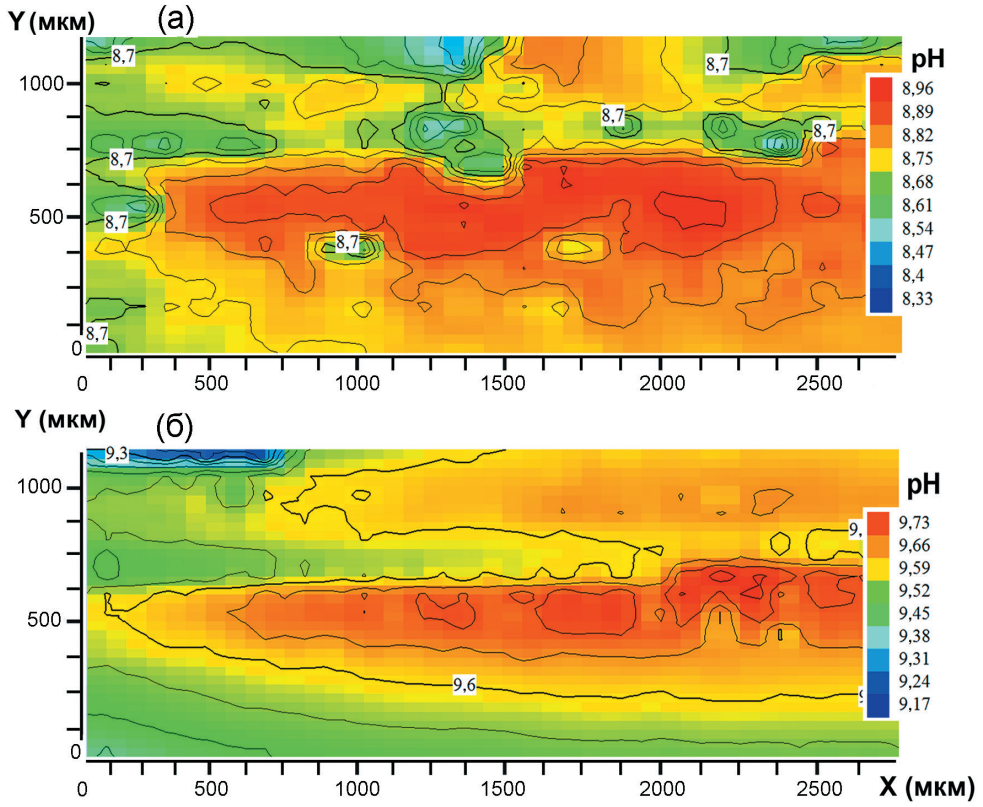


Рис. 2.16. Карты SIET по распределению значений локального pH на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч (а) и 30 ч (б) пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Катодные зоны отмечены синим, зеленым и желтым цветом. Анодная зона – область с более высокими значениями pH

Таким образом, с использованием технологии SVET/SIET было зафиксировано и доказано подавление процесса коррозии сплава магния за счет участия 8HQ в формировании дополнительного защитного слоя $Mg(8HQ)_2$ в области дефекта на начальной стадии коррозионного процесса.

Деградация локальной анодной зоны, установленная методами SVET и SIET для образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 2.12а, 2.14), подтверждена данными оптической микроскопии (рис. 2.17а, левая часть зоны дефекта). Сопоставляя оптические изображения образцов с покрытиями после 24 ч пребывания в хлоридсодержащем растворе (рис. 2.17), можно заключить, что покрытие с ингибитором подверглось коррозионной деградации незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наибольшая деструкция наблюдается в правой области зоны дефекта (рис. 2.17б), что согласуется с результатами SVET (рис. 2.12б, 2.13): на данном участке была зафиксирована зона локальной анодной активности, характеризующаяся высокими значениями локальной плотности тока.

Как следует из результатов, полученных методом SVET (**рис. 2.18**), в локальной анодной зоне искусственно сформированного дефекта на поверхности ингибиторсо-

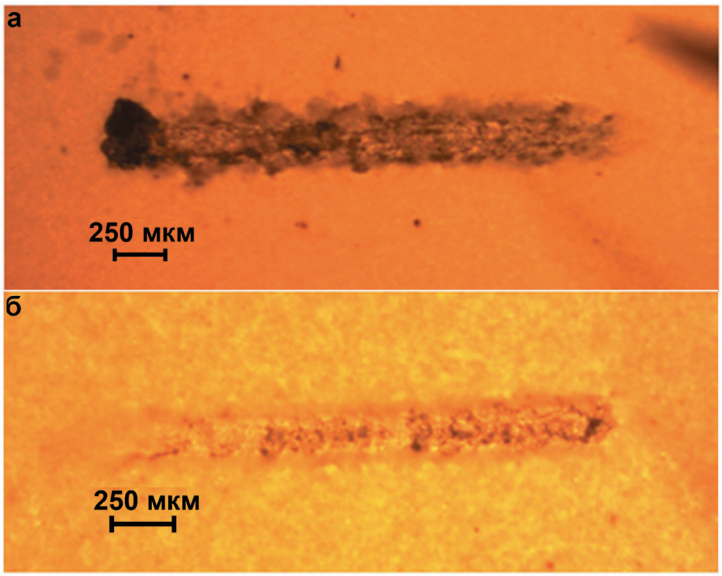


Рис. 2.17. Оптическое изображение поверхности образцов с дефектом в базовом ПЭО-слое (а) и в самозалечивающемся покрытии (б) спустя 24 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl

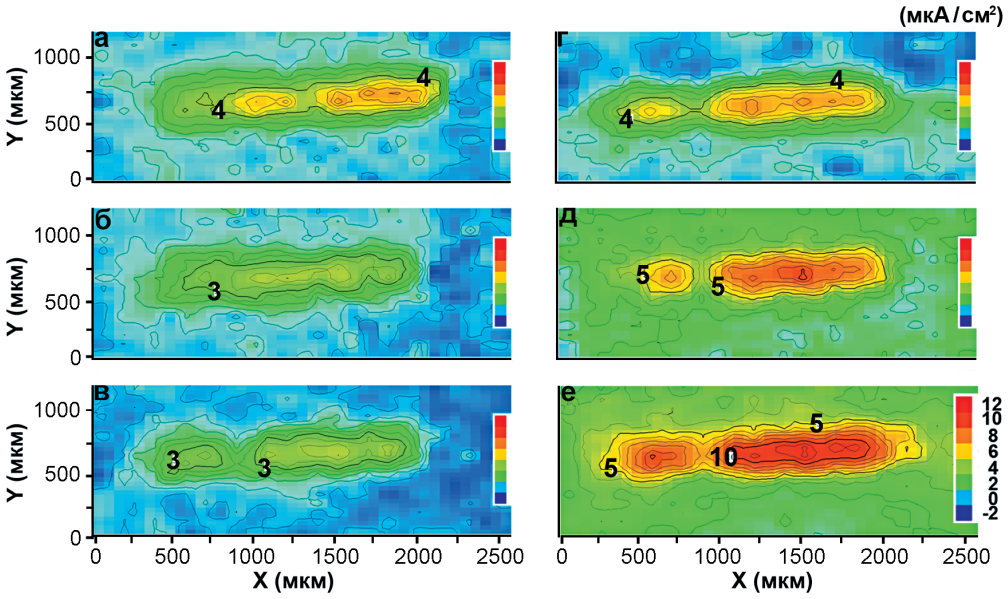


Рис. 2.18. Картирование методом SVET, представляющее динамику распределения значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после пребывания в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). С увеличением времени выдержки образца увеличиваются значения плотности тока в локальной анодной области дефекта (центральная часть карт)

держащего покрытия наблюдается постепенное увеличение коррозионной деградации (увеличение плотности тока со временем выдержки). Тем не менее максимальная плотность тока для данного покрытия спустя 7 сут выдержки достигает всего 12 мкА/см^2, в то время как для образца с базовым ПЭО-слоем уже после 2 ч пребывания в агрессивной среде локальная плотность тока в зоне дефекта была 100 мкА/см^2 (рис. 2.12а). Таким образом, в результате импрегнирования покрытия ингибитором интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности покрытия снизилась в сравнении с базовым ПЭО-слоем в 8 раз.

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия в течение 7 сут выдержки образца в коррозионно-активной среде (**рис. 2.19**) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8HQ даже после недельной выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Зона дефекта по-прежнему является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца. Величина ΔpH по поверхности образца равна 1,2, что указывает на реализацию эффекта самозалечивания в области искусственно сформированного дефекта после 7 сут пребывания в агрессивной среде. Для ПЭО-покрытия, не импрегнированного ингибитором коррозии, спустя 2 ч выдержки в 0,05 М растворе хлорида натрия величина ΔpH была в 6 раз выше, т.е. 7,2.

SVET/SIET-данные согласуются с результатами оптической микроскопии (**рис. 2.20**), отражающими частичную деструкцию магниевого сплава в области дефекта в результате агрессивного действия хлоридсодержащей среды. В ходе выдержки образца область коррозионного разрушения увеличивается, тем не менее скорость деграда-

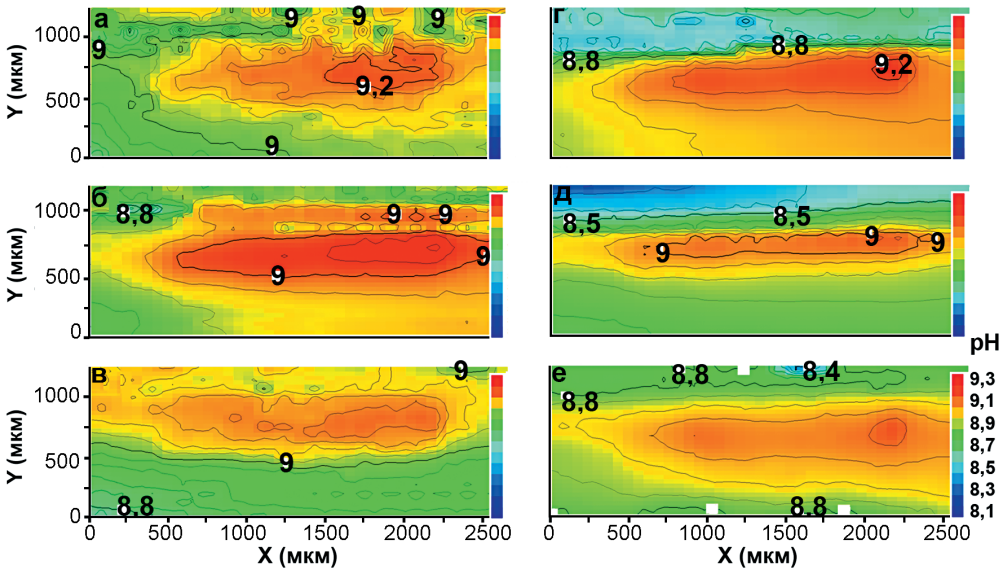


Рис. 2.19. Карты SIET, представляющие динамику распределения значений локального pH для образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после выдержки в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). Зона дефекта (центральная часть карт SIET) стала более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью покрытия

ции сплава с ингибиторсодержащим покрытием существенно ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 2.17а).

По завершении электрохимических SVET/SIET-испытаний образцы с базовым ПЭО-слоем и с самозалечивающимся покрытием промыли деионизированной водой для удаления образовавшихся в области дефекта продуктов коррозионного процесса и высушили. С помощью профилометра измерили глубину искусственно сформированного дефекта после выдержки образцов в агрессивной среде. Для базового ПЭО-слоя глубина дефекта составила 23 мкм, для ингибиторсодержащего – 20 мкм. До начала коррозионного процесса глубина царапины на обоих покрытиях была одинакова – 20 мкм.

Глубина зоны дефекта для базового ПЭО-слоя уже после 2 сут выдержки возросла на 3 мкм, тогда как для ингибиторсодержащего покрытия спустя 7 сут она не изменилась, что свидетельствует о прохождении на поверхности образца с самозалечивающимся покрытием процессов, подавляющих коррозионную деградацию материала. Другими словами, агрессивное воздействие хлоридсодержащей среды ингибируется 8-оксихинолином, в результате чего коррозионная активность материала существенно снижается и сохраняется на невысоком уровне в ходе длительного эксплуатационного периода материала. Этот вывод сделан на основе PDP- и EIS-экспериментов, тестов на определение объема выделившегося водорода, SVET/SIET-измерений.

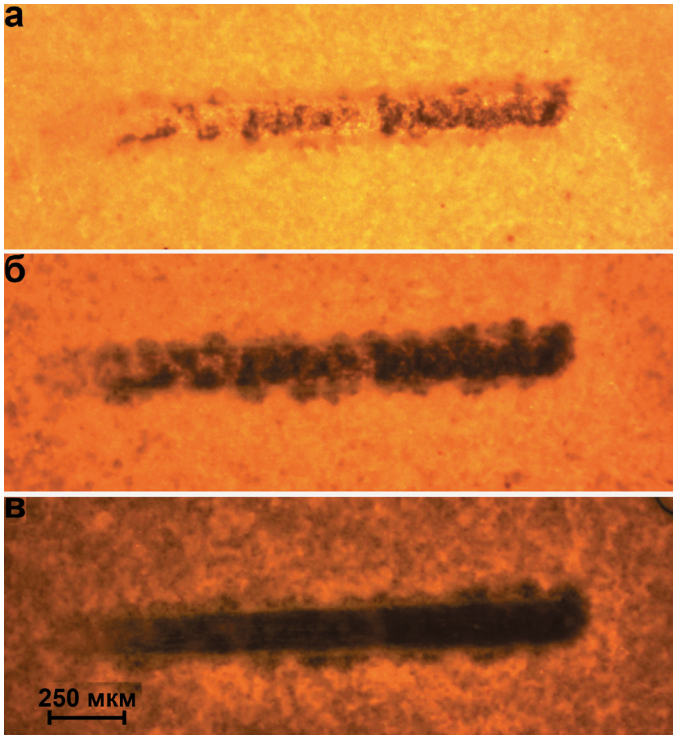


Рис. 2.20. Фотографии, отражающие коррозионное разрушение в области дефекта на образце с самозалечивающимся покрытием после пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) сут

Таким образом, результаты, полученные локальными сканирующими методами, показывают, что импрегнация ПЭО-слоя ингибитором обеспечивает покрытию защитные антикоррозионные свойства и функции самовосстановления при повреждении и эксплуатации в коррозионно-активной среде. С помощью метода SVET на основе определения разницы значений плотности тока между катодными и анодными участками установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина, ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия окружающей среды (0,05 М раствор NaCl) снижение плотности тока в 30 раз (со 100 до 3,2 мкА/см^2) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET путем анализа характера распределения значений локального pH на поверхности образца определен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия.

2.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной антикоррозионной защиты

Выше показано, что морфология ПЭО-покрытия позволяет модифицировать оксидный слой ингибиторами, способствующими существенному улучшению антикоррозионных свойств изделия в целом. Описано формирование на сплаве магния МА8 методом ПЭО в силикатно-фторидном электролите самозалечивающегося покрытия и последующего импрегнирования его пористой части ингибитором коррозии [1,24,32]. Установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав 8-оксихинолина, а также предложен механизм самовосстановления.

Для повышения коррозионных характеристик полученного покрытия и предотвращения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора ранее была предложена дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8HQ ПЭО-покрытии [234]. Такой слой должен обеспечивать направленное действие ингибитора при повреждении покрытия и нарушении его целостности. Для проверки данной гипотезы необходимо установить влияние операций создания композиционного слоя, а именно импрегнирования ингибитором и последующего формирования полимерного слоя, на коррозионные свойства защищаемого материала.

В качестве подложки для формирования покрытий был использован сплав магния МА8. Размер исследуемых образцов 20 × 20 × 1 мм. После шлифовки образцы обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе.

Для оценки эффективности влияния ингибитора на антикоррозионные свойства защитных слоев предварительно сформировали две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в силикатно-фторидном (СФ) электролите по методике, описанной в разделе 2.2. Вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат каль-

ция, фторид натрия и метасиликат натрия (ГФ-электролит), по методике, представленной в главе 1, разделе 1.2.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе все образцы с ПЭО-слоем на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина (ПЭО+8HQ) согласно методике в разделе 2.2.

Затем поры ингибиторсодержащего покрытия контролируемо запечатывали полимером. Были сформированы два вида гибридных (содержащих ингибитор и полимер) (ГП) покрытий.

Первый – с использованием 15%-й суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Forum®, Россия) в изопропаноле методом погружения (dip-coating method) образца (вертикальное расположение) с последующей термообработкой. УПТФЭ получен в процессе термического разрушения фторопластовых отходов методом термоградиентного синтеза в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [29]. Для увеличения смачиваемости частиц УПТФЭ и стабилизации суспензии в суспензию добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество (ОП-10, 8 г/л). Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270 °С. Затем образцы охлаждали до 25 °С. В данной работе использовали однократную (1х) и трехкратную (3х) обработку: ГП-8HQ+УПТФЭ(1х) и ГП-8HQ+УПТФЭ(3х).

Второй вид гибридного покрытия (ГП-8HQ+ПВДФ) получали также методом погружения (путем однократного окунания) с применением 6% раствора поливинилиденфторида (ПВДФ) (MTI Corporation, США) в N-метил-2-пирролидоне (C_5H_9NO). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 ºС в течение 120 мин и охлаждали до 25 °С. Для определения эффективности действия ингибитора коррозии были также созданы образцы с покрытиями, не импрегнированными 8HQ: ПЭО, ПЭО+УПТФЭ(1х/3х) и ПЭО+ПВДФ.

Морфология и элементный состав покрытий

Для оценки изменения морфологии и распределения элементов на поверхности и в поперечном сечении СФ- и ГФ-покрытий в результате обработки ингибитором и полимером использовали *СЭМ–ЭДС-анализ* при помощи микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного прибором INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

По данным *СЭМ–ЭДС-анализа*, СФ-покрытие по сравнению с ГФ-покрытием имеет более плотную структуру с меньшим количеством пор меньшего размера (**рис. 2.21**). Средний размер пор 9 ± 3 и 18 ± 4 мкм, а средняя толщина покрытия – 32 ± 4 и 81 ± 14 мкм для СФ- и ГФ-покрытий соответственно. В оксидном слое, полученном в СФ-электролите, высокое содержание кремния, натрия и магния. Эти элементы равномерно распределены по поверхности и по толщине покрытия. Наличие тонкой полосы фтора вблизи подложки является результатом активации поверхности магниевого сплава ионами F^- в процессе окисления и образования MgF_2. Основу ГФ-покрытия составляют кальций, фосфор, магний, кремний и натрий. Эти элементы распределены по всей толщине защитного слоя.

Обработка ПЭО-покрытия 8-оксихинолином изменяет морфологию верхнего слоя. Внешний вид цветковидных структур на поверхности видим на **рис. 2.22.** Наличие

углерода на поверхности и в порах указывает на присутствие 8HQ в самой верхней части покрытия, а также на его проникновение в пористую часть ПЭО-слоя в результате продолжительного процесса импрегнирования покрытия. При этом 8HQ не оказывает отрицательного воздействия на микроструктуру ПЭО-покрытия и не приводит к его разрушению. Более того, формирование кристаллических структур на поверхности ПЭО-слоя после ингибирования 8HQ способствует повышению однородности поверхности, о чем свидетельствует распределение хелатирующего агента в порах и микродефектах.

Чтобы установить влияние обработки полимером на морфологию ПЭО-покрытия, провели СЭМ/ЭДС-анализ образцов ГП-8HQ+УПТФЭ(3х) и ГП-8HQ+ПВДФ. Анализ показал, что поверхность защитных слоев на базовых ПЭО-покрытиях обоих типов (СФ- и ГФ-электролит) в результате полимерной обработки становится более гладкой

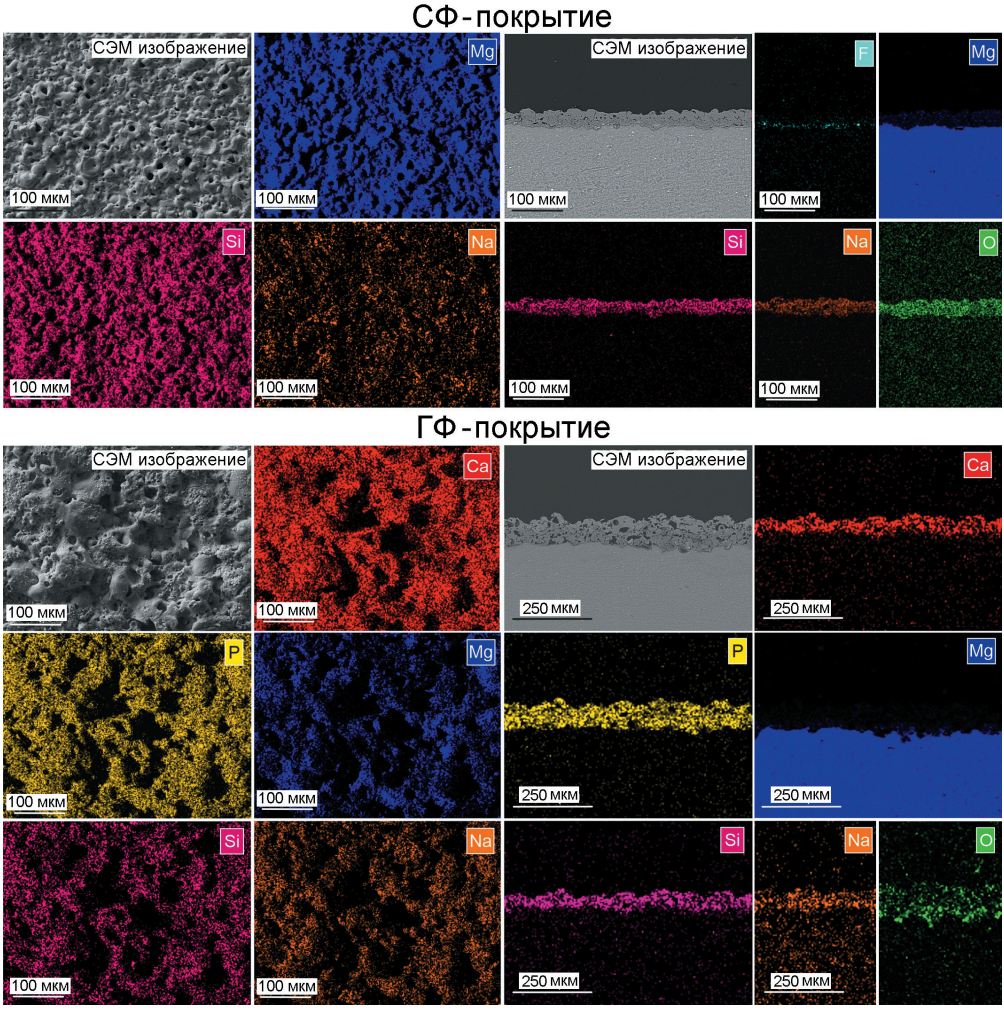


Рис. 2.21. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ-/ГФ-электролите

(**рис. 2.23**). Большая часть пор покрытия запечатана УПТФЭ, что подтверждается наличием большого количества фтора и углерода на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя. Однако наличие кальция в виде круглых участков на поверхности ГФ-пленки свидетельствует о том, что в результате сложной морфологии ПЭО-покрытия слой УПТФЭ не является сплошным и однородным. Это может способствовать более быстрой эмиссии 8HQ и, возможно, лучшим защитным свойствам композиционного ГФ-покрытия с УПТФЭ на начальной стадии коррозионного процесса по сравнению с соответствующим типом защитного СФ-слоя.

Импрегнация пор покрытия при помощи ПВДФ также повышает однородность поверхности (**рис. 2.24**). Подобно УПТФЭ, ПВДФ-обработка ГФ-покрытия обеспечивает

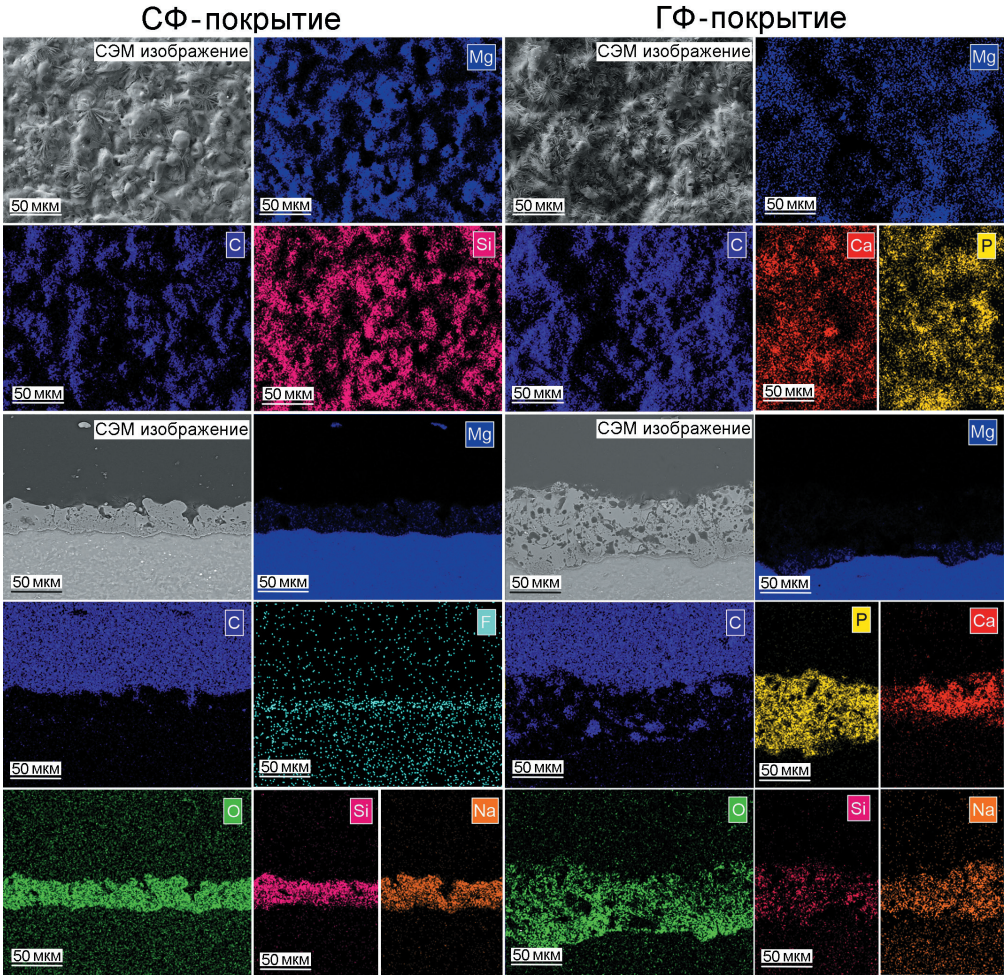


Рис. 2.22. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием (ПЭО+8HQ), сформированным в СФ-/ГФ-электролите

проникновение коррозионной среды к оксидному слою через поры в полимерном слое, но в случае СФ-покрытия существенно снижает шероховатость поверхности.

Таким образом, обработка поверхности ПЭО-покрытия ингибитором коррозии и полимерным материалом, запечатывающим поры ПЭО-покрытия как активные центры возможного питтингообразования при выдержке в агрессивной среде, усиливает антикоррозионную защиту. Для оценки антикоррозионных свойств сформированных покрытий, а также для установления различий в уровне барьерных свойств, достигаемых посредством обработки покрытия УПТФЭ и ПВДФ, необходимо провести исследование образцов электрохимическими методами.

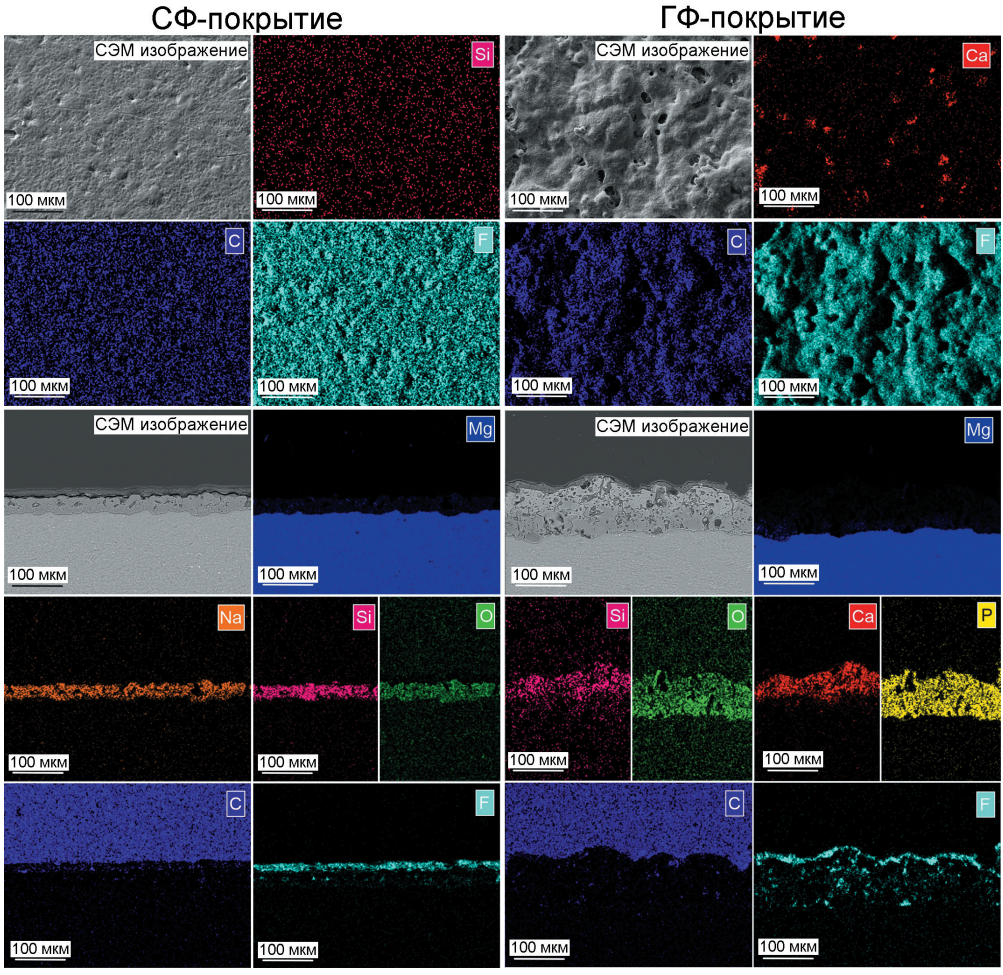


Рис. 2.23. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием, сформированным в СФ-/ГФ-электролите и обработанным полимером УПТФЭ

Антикоррозионные свойства образцов с защитными покрытиями

Для покрытий на сплаве магния МА8, содержащих ингибитор и полимер, локальные электрохимические методы не были использованы в связи с необходимостью длительного периода проведения измерений для определения момента разрушения покрытия. Существенное повышение защитных свойств образцов с такими покрытиями показано с применением традиционных электрохимических методов.

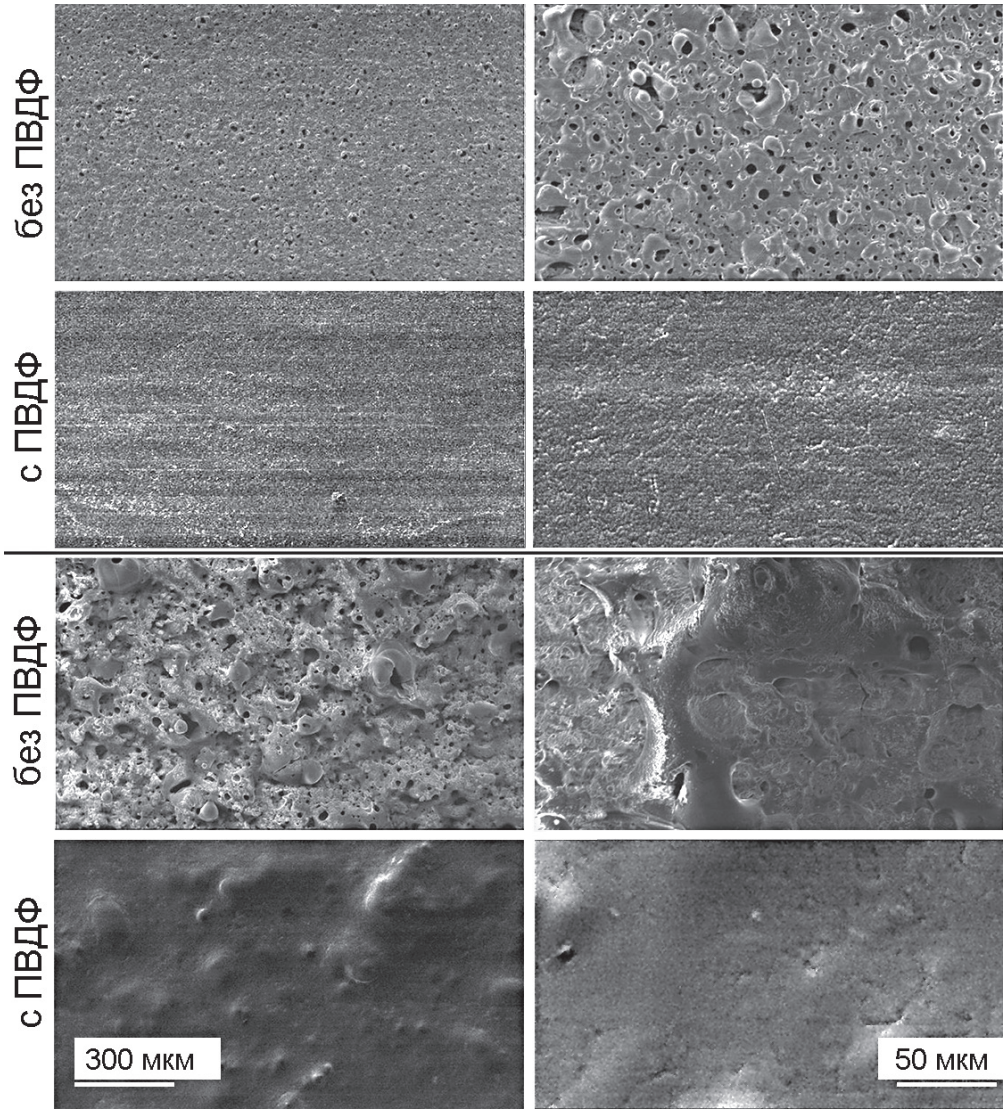


Рис. 2.24. СЭМ-изображения морфологии поверхности СФ-покрытий (верхние панели) и ГФ-покрытий с ингибитором до и после обработки раствором ПВДФ

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации с использованием электрохимической системы 12558WB исследовали взаимное влияние ингибитора и обработки полимерами на защитные свойства СФ- и ГФ-покрытий в 3% растворе хлорида натрия. Для стабилизации электродного потенциала образцы перед проведением измерений выдерживали в электролите 15 мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ) Hg/Hg_2Cl_2, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 В).

Импедансные спектры для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8-оксихинолином и обработанного полимером УПТФЭ/ПВДФ, об-

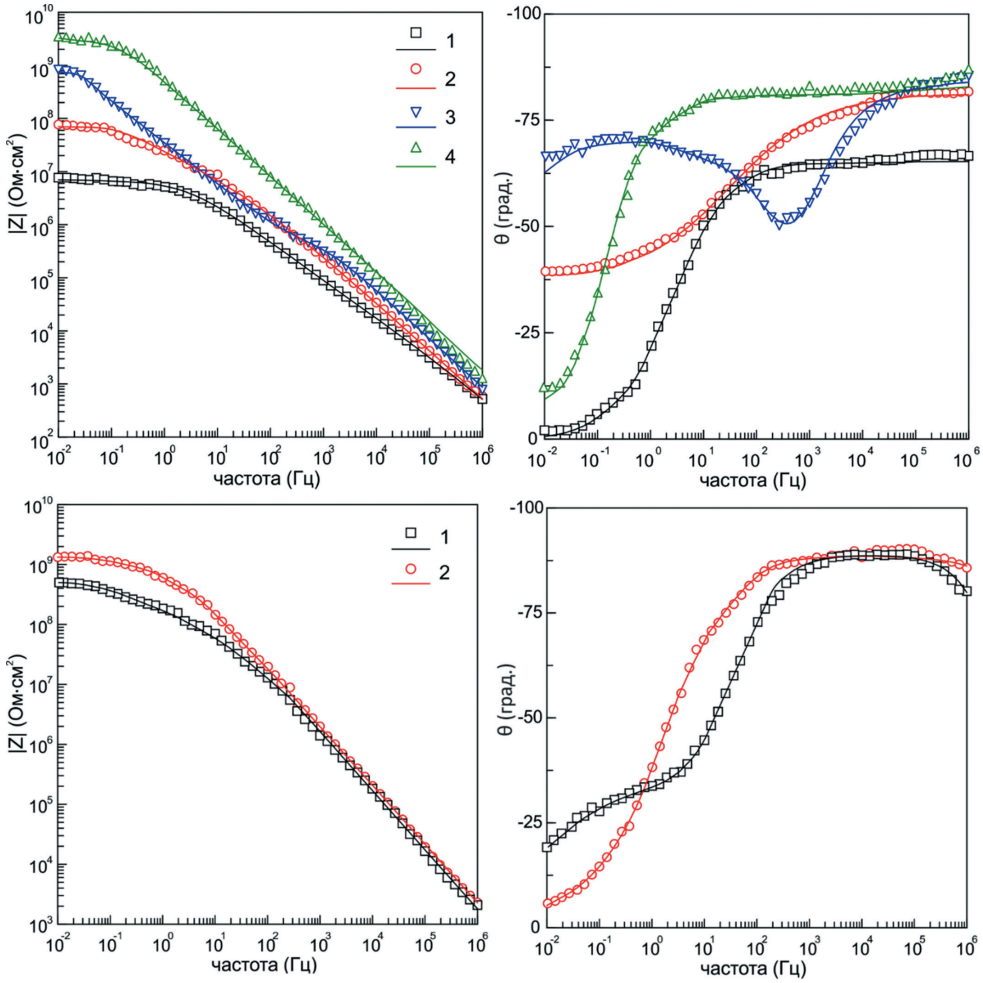


Рис. 2.25. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ГП-8HQ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ГП-8HQ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ГП-8HQ+ПВДФ

наруживают повышение значений модуля импеданса |Z| во всем частотном диапазоне (**рис. 2.25**). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности обработки (**табл. 2.3**). Зависимость фазового угла θ от частоты выявляет изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. В импедансных спектрах присутствуют две временные константы, отвечающие за внутренний беспористый и внешний пористый слой. Поэтому использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух *R–CPE*-цепочек (рис. 2.9б) [32]. Анализ расчетных параметров эквивалентных электрических схем (табл. 2.3) показывает существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при импрегнировании 8HQ. Сопротивление внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоя покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев (Q) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении ингибитора и полимера. Общее сопротивление (R_1+R_2) для исследуемых композиционных слоев с 8HQ возрастает в 1,5–27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

Таблица 2.3

Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов из сплава магния МА8 с различными видами покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя в СФ- и ГФ-электролите

Тип покрытия	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2	$\|Z\|_{f=0,02Гц}$, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n		
СФ-электролит							
ПЭО+УПТФЭ(1х)	$2{,}3\cdot10^{-9}$	0,87	$1{,}2\cdot10^{4}$	$1{,}9\cdot10^{-8}$	0,67	$7{,}1\cdot10^{6}$	$7{,}6\cdot10^{6}$
ГП-8HQ+УПТФЭ(1х)	$1{,}2\cdot10^{-9}$	0,91	$1{,}4\cdot10^{5}$	$1{,}4\cdot10^{-8}$	0,48	$1{,}9\cdot10^{8}$	$5{,}8\cdot10^{7}$
ПЭО+УПТФЭ(3х)	$6{,}2\cdot10^{-10}$	0,92	$5{,}7\cdot10^{5}$	$5{,}9\cdot10^{-9}$	0,78	$2{,}0\cdot10^{9}$	$7{,}4\cdot10^{8}$
ГП-8HQ+УПТФЭ(3х)	$1{,}5\cdot10^{-10}$	0,99	$7{,}0\cdot10^{7}$	$1{,}6\cdot10^{-10}$	0,50	$3{,}4\cdot10^{9}$	$3{,}4\cdot10^{9}$
ПЭО+ПВДФ	$1{,}1\cdot10^{-10}$	0,99	$4{,}1\cdot10^{7}$	$2{,}9\cdot10^{-9}$	0,45	$1{,}2\cdot10^{9}$	$4{,}8\cdot10^{8}$
ГП-8HQ+ПВДФ	$9{,}6\cdot10^{-11}$	0,98	$2{,}5\cdot10^{8}$	$5{,}0\cdot10^{-10}$	0,46	$1{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}4\cdot10^{9}$
ГФ-электролит							
ПЭО	$1{,}8\cdot10^{-6}$	0,46	$2{,}0\cdot10^{2}$	$2{,}1\cdot10^{-6}$	0,84	$1{,}2\cdot10^{4}$	$1{,}3\cdot10^{4}$
ПЭО+8HQ	$3{,}6\cdot10^{-7}$	0,57	$8{,}0\cdot10^{2}$	$4{,}1\cdot10^{-6}$	0,68	$5{,}1\cdot10^{4}$	$4{,}7\cdot10^{4}$
ПЭО+УПТФЭ(1х)	$2{,}4\cdot10^{-8}$	0,75	$2{,}8\cdot10^{3}$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	0,55	$1{,}2\cdot10^{5}$	$1{,}2\cdot10^{5}$
ГП-8HQ+УПТФЭ(1х)	$1{,}6\cdot10^{-10}$	0,94	$9{,}7\cdot10^{5}$	$9{,}3\cdot10^{-9}$	0,44	$1{,}8\cdot10^{7}$	$1{,}7\cdot10^{7}$
ПЭО+УПТФЭ(3х)	$1{,}3\cdot10^{-8}$	0,71	$4{,}5\cdot10^{5}$	$8{,}6\cdot10^{-8}$	0,69	$1{,}3\cdot10^{6}$	$1{,}7\cdot10^{6}$
ГП-8HQ+УПТФЭ(3х)	$1{,}5\cdot10^{-10}$	0,90	$2{,}9\cdot10^{6}$	$6{,}1\cdot10^{-10}$	0,77	$4{,}9\cdot10^{9}$	$3{,}3\cdot10^{9}$
ПЭО+ПВДФ	$7{,}6\cdot10^{-11}$	0,97	$1{,}8\cdot10^{6}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$	0,53	$8{,}1\cdot10^{8}$	$5{,}5\cdot10^{8}$
ГП-8HQ+ПВДФ	$6{,}3\cdot10^{-11}$	0,98	$4{,}9\cdot10^{8}$	$3{,}3\cdot10^{-10}$	0,60	$5{,}5\cdot10^{9}$	$3{,}5\cdot10^{9}$

Покрытия, сформированные в ГФ-электролите, по данным EIS (**рис. 2.26, 2.27**), также демонстрируют положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев.

8HQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза ($|Z|_{f=0,02Гц}$ = 1,3·10^4 Ом·см^2 до обработки, 4,7·10^4 Ом·см^2 – после обработки), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (величины $|Z|_{f=0,02Гц}$ для соответствующих покрытий с ингибитором и без него см. в **табл. 2.3**). При этом значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,02Гц}$ для ГФ-покрытия с ингибитором и однократной обработкой УПТФЭ выше значения данного параметра для ГФ-покрытия без ингибитора с трехкратной обработкой УПТФЭ, чего не было зафиксировано для соответствующих покрытий в СФ-системе. Это обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев,

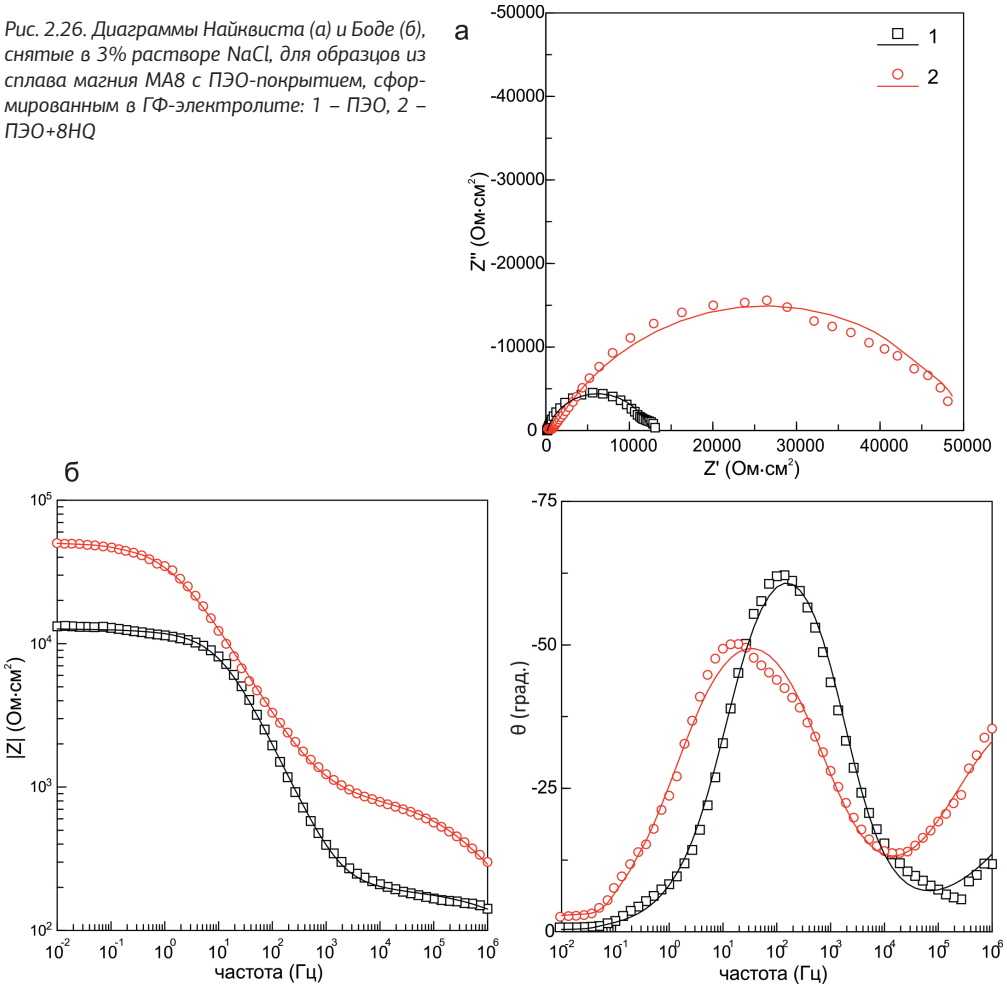


Рис. 2.26. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием, сформированным в ГФ-электролите: 1 – ПЭО, 2 – ПЭО+8HQ

сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена на рис. 2.21, 2.22 и описана в работах [29,235]. Учитывая, что поры являются контейнером для ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от степени пористости покрытия [87,392].

Импедансные спектры, приведенные на рисунках 2.25–2.27, описаны с использованием ЭЭС с последовательно-параллельно соединенными *R–CPE*-элементами (рис. 2.9б). Результат моделирования данных спектров представлен в табл. 2.3. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией улучшения антикоррозионных свойств и морфологии покрытий для композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита

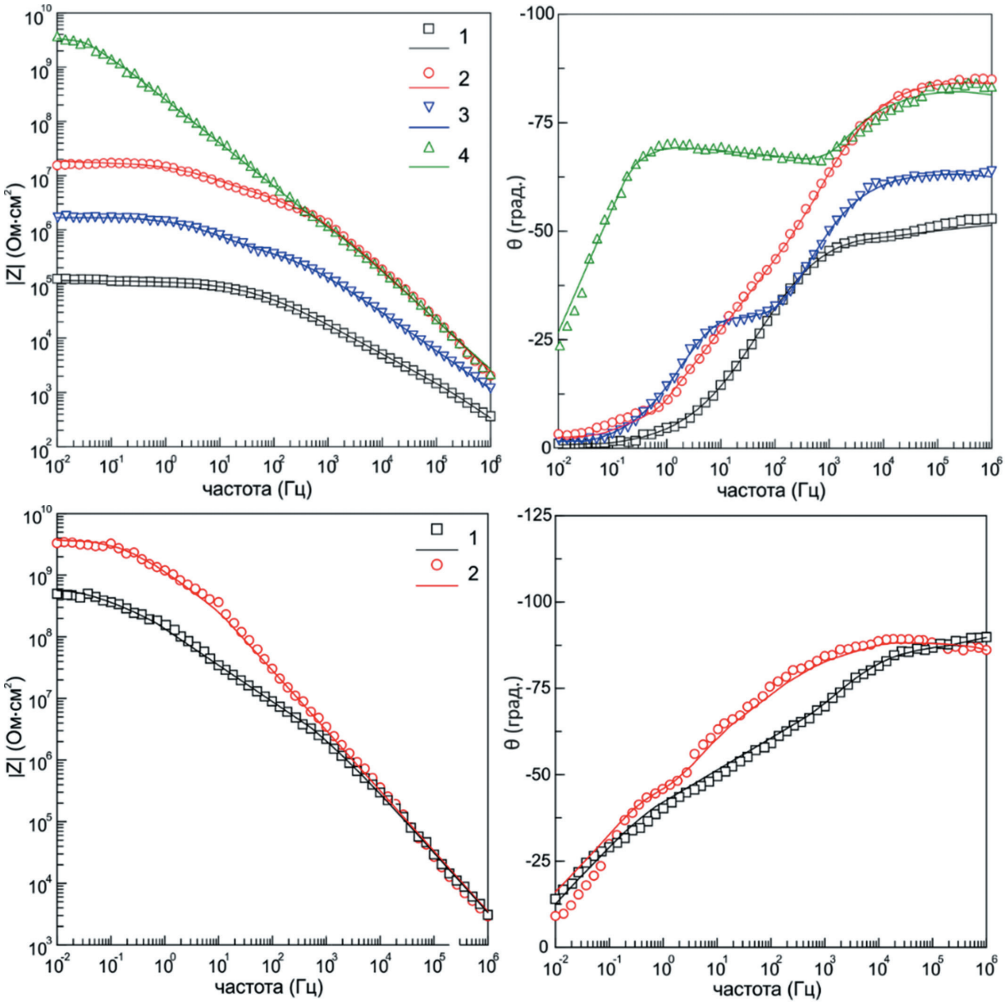


Рис. 2.27. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ГП-8HQ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ГП-8HQ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ГП-8HQ+ПВДФ

(табл. 2.3). Внедрение 8HQ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий (R_1+R_2) от 4 до 2800 раз.

При проведении PDP-тестов образцы поляризовали от потенциала E_C – 300 мВ до E_C + 500 мВ. Потенциал коррозии E_C, токи коррозии I_C и тафелевские углы наклона анодного β_a и катодного β_c участков поляризационной кривой были рассчитаны с использованием метода LEV. Результаты анализа кривых, полученных методом PDP (**рис. 2.28, 2.29**), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8HQ находятся в зоне более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Плотность тока коррозии для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями, сформированными в СФ- и ГФ-электролите (**табл. 2.4**), уменьшается в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно по сравнению с не содержащими ингибитор покрытиями. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии, наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

Согласно анализу полученных экспериментальных данных, наилучшими защитными свойствами среди исследованных образцов обладают полимерсодержащие покрытия, сформированные импрегнированием ПЭО-слоя ингибитором и последующей трехкратной обработкой УПТФЭ. Такие покрытия существенно снижают плотность тока коррозии магниевого сплава в растворе NaCl (максимальное снижение – 5 порядков в сравнении с базовым ПЭО-слоем), что указывает на перспективу создания покрытий нового поколения, расширяющих область применения электрохимически активных материалов.

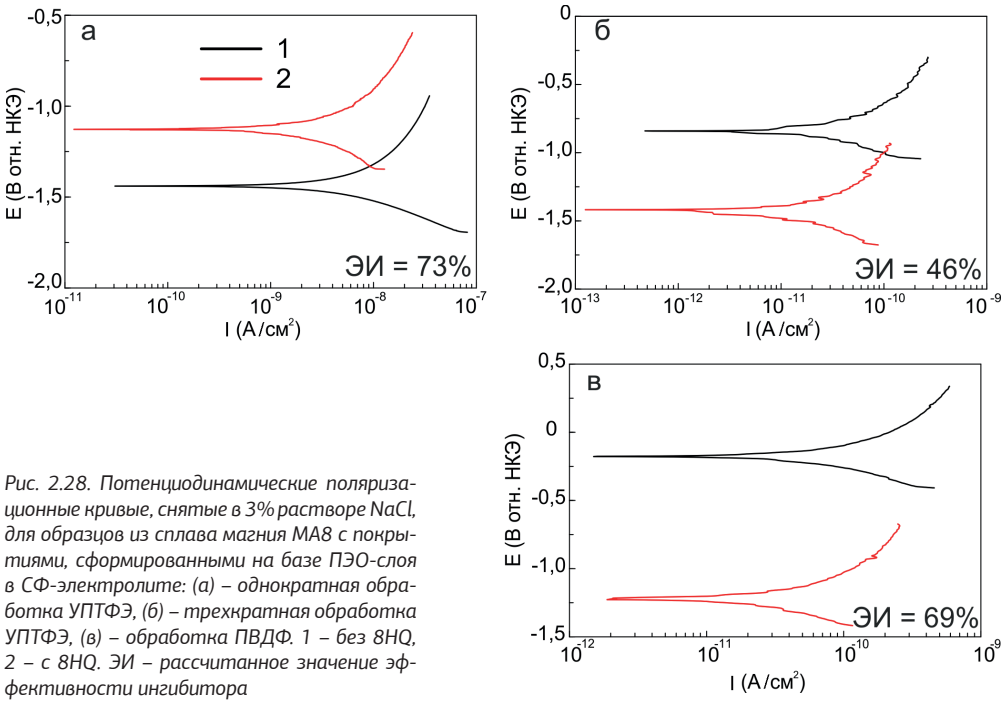


Рис. 2.28. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: (а) – однократная обработка УПТФЭ, (б) – трехкратная обработка УПТФЭ, (в) – обработка ПВДФ. 1 – без 8HQ, 2 – с 8HQ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Рентгенофазовым анализом образцов (**рис. 2.30**) (на дифрактометре SmartLab) в составе покрытий, полученных в СФ-/ГФ-электролите и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния ($Mg(8HQ)_2$, указывающего на взаимодействие ионов магния с 8HQ, что улучшает защитные свойства в сравнении с образцами без добавления 8HQ. Остальные соединения (MgO, Mg_2SiO_4, Na_2MgSiO_4, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, 8HQ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевого сплава МА8, обработанного методом ПЭО в двух различных электролитах, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого покрытия или его естественной деградации и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (**рис. 2.30**). Это подтверждает результаты разделов 2.2, 2.3 и работ [24,32]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в поврежденных областях. Действие 8HQ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl^- и OH^-.

Для дополнительной оценки коррозионной защиты сплава была определена эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) согласно уравнению 1.6.

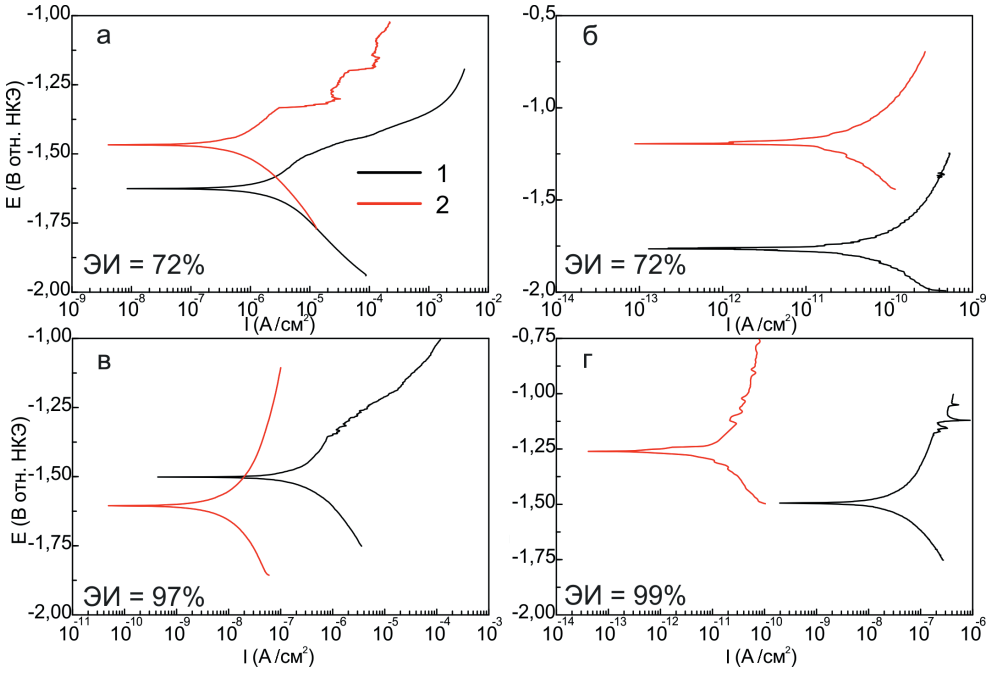


Рис. 2.29. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: (а) – базовое покрытие, (б) – обработка ПВДФ, (в) – однократная обработка УПТФЭ, (г) – трехкратная обработка УПТФЭ. 1 – без 8HQ, 2 – с 8HQ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Таблица 2.4

Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в СФ- и ГФ-электролите

Тип покрытия	E_C, В отн. НКЭ	I_C, А/см^2	β_a, мВ/ декада	$-\beta_c$, мВ/ декада
СФ-электролит				
ПЭО+УПТФЭ(1х)	–1,44	$5{,}9\cdot10^{-9}$	373	213
ГП-8HQ+УПТФЭ(1х)	–1,13	$1{,}6\cdot10^{-9}$	367	315
ПЭО+УПТФЭ(3х)	–0,83	$1{,}8\cdot10^{-11}$	253	206
ГП-8HQ+УПТФЭ(3х)	–1,43	$9{,}7\cdot10^{-12}$	242	275
ПЭО+ПВДФ	–0,18	$5{,}2\cdot10^{-11}$	300	253
ГП-8HQ+ПВДФ	–1,12	$1{,}6\cdot10^{-11}$	242	235
ГФ-электролит				
ПЭО	–1,62	$2{,}2\cdot10^{-6}$	182	166
ПЭО+8HQ	–1,47	$6{,}2\cdot10^{-7}$	182	166
ПЭО+УПТФЭ(1х)	–1,50	$3{,}3\cdot10^{-7}$	285	198
ГП-8HQ+УПТФЭ(1х)	–1,61	$9{,}2\cdot10^{-9}$	280	254
ПЭО+УПТФЭ(3х)	–1,49	$4{,}2\cdot10^{-8}$	385	271
ГП-8HQ+УПТФЭ(3х)	–1,24	$9{,}2\cdot10^{-12}$	353	282
ПЭО+ПВДФ	–1,76	$5{,}3\cdot10^{-11}$	290	285
ГП-8HQ+ПВДФ	–1,19	$1{,}5\cdot10^{-11}$	242	320

Примечание. Данные получены с использованием метода потенциодинамической поляризации в 3% растворе NaCl.

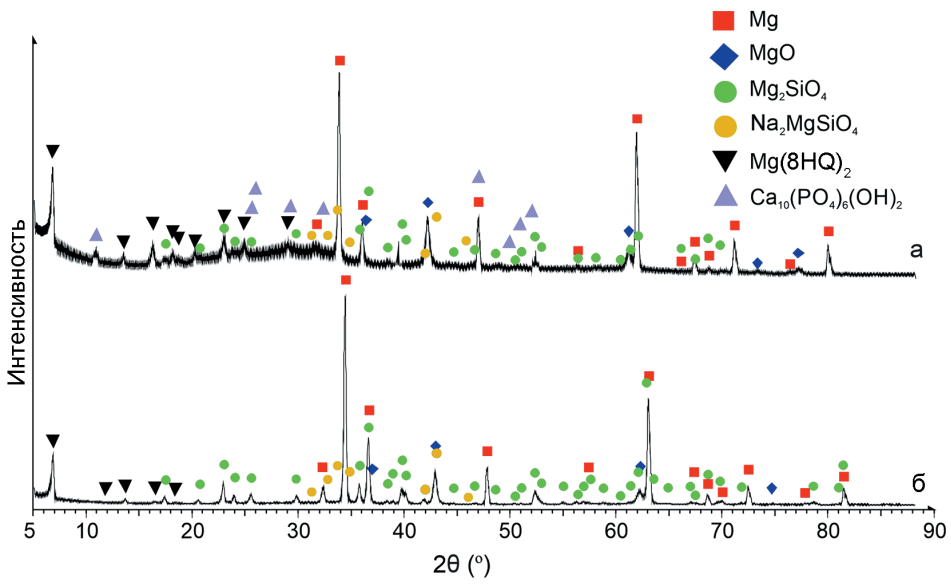


Рис. 2.30. Дифрактограмма образцов из сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием. ПЭО матрица получена в ГФ-(а) и СФ-(б) электролитах. РФА проведен после потенциодинамической поляризации образцов в 3% растворе NaCl

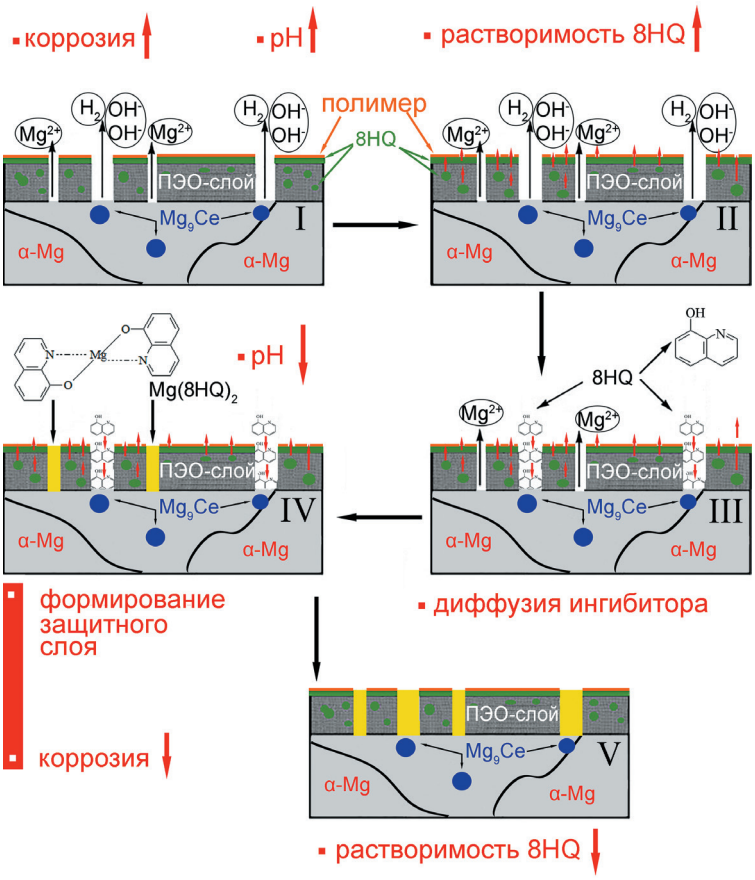


Рис. 2.31. Механизм активной защиты от коррозии магниевого сплава МА8 с покрытием, содержащим полимер и ингибитор, в момент разрушения защитного слоя. I–V – стадии самовосстановления покрытия

Значение *ЭИ* (рис. 2.28, 2.29) для различных покрытий составляет от 46 до 99 %. Максимальное значение *ЭИ*, равное 97 и 99 % (рис. 2.29), свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите с однократной (97 %) и трехкратной (99 %) обработкой УПТФЭ.

Полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают активную коррозионную защиту сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии (**рис. 2.31**).

Самовосстановление покрытия, содержащего полимер и ингибитор, протекает по следующему сценарию.

I. В результате катодной полуреакции происходит изменение локального pH (подщелачивание в катодной области за счет эмиссии OH^--ионов);

II. Эти изменения повышают растворимость 8HQ, импрегнированного в пористую часть ПЭО-слоя, что приводит к выходу ингибитора из контейнера-поры;

III. Ингибитор диффундирует в активную область, взаимодействует с ионами магния и образует защитную пленку;

IV. Образующийся комплекс, адсорбируясь на поверхности, снижает коррозионную активность, при этом pH возвращается к нейтральным значениям (как до коррозионного процесса);

V. Растворимость непрореагировавшего ингибитора понижается, что говорит о его возможности в дальнейшем участвовать в создании защитного слоя при повторном повреждении покрытия.

2.5 Антибактериальные свойства покрытий

Развитие человеческой цивилизации сопровождается эволюцией бактерий, грибов, вирусов и других патогенов. Бактерии широко распространены на Земле, и инфекции являются одним из наиболее важных факторов, вызывающих заболевания у человека. Серьезной проблемой в настоящее время становятся имплантат-ассоциированные инфекции [236] [237,238]. Поэтому улучшение коррозионной стойкости магния и его сплавов в совокупности с обеспечением антимикробных свойств, ингибированием бактериальной активности является насущной проблемой, которую необходимо решить [239,240].

Антибактериальный потенциал Mg, обусловленный его свойством повышать pH в жидкости [126,235], имеет значение для его применения в клинике. При ортопедической инфекции имплантата основными этиологическими агентами заражения костной ткани являются *S. aureus, S. epidermidis*. Более того, *S. aureus* вызывает 80 % всех типов остеомиелита человека [241,242]. Повреждение костного матрикса, сжатие и облитерация сосудистых каналов в результате распространения инфекции приводят к некрозу кости в области острого остеомиелита. При наличии мертвой кости – секвестра антибиотики и иммунные клетки не достигают инфицированной области и лечение остеомиелита оказывается неэффективным [242]. В этом случае актуально применение металлических имплантатов с покрытиями, обладающими антимикробными свойствами (за счет использования в составе защитного слоя веществ, обеспечивающих антимикробное действие).

Используемый в наших экспериментах ингибитор коррозии 8-оксихинолин – наиболее часто применяемое в медицинской химии соединение хинолина, представляющее собой матрицу с широким спектром фармакологического действия. Он, например, является хелатором железа для нейропротекции [243–245], противораковым агентом [246–248], ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов [249–251], хелатором металлопротеинов [252,253], агентом против ВИЧ [254,255], противогрибковым [256] и антишистосомозным агентом [257], противолейшманиозным средством [258], ингибитором микобактерий туберкулеза [259], ингибитором нейротоксина ботулина [260]; обладает многими другими свойствами. 8HQ относят к так называемым привилегированным структурам, которые в настоящее время активно исследуются в качестве многообещающих действующих веществ или потенциальных лекарственных средств [261–263]. Следовательно, 8-оксихинолин не только безвреден для человеческого организма, но и может выступать в качестве лекарственного средства. Поэтому авторы поставили

задачу провести сравнительную оценку антибактериальных характеристик различных покрытий на сплаве МА8, содержащих 8HQ в качестве ингибитора коррозии.

Были исследованы антибактериальные свойства следующих образцов магниевого сплава: без покрытия, с покрытиями, сформированными в ГФ-электролите без 8HQ (ПЭО) и импрегнированным 8HQ (ПЭО+8HQ). Полученные образцы перед проведением эксперимента стерилизовали в сушильном шкафу (Thermo Fisher Scientific) при 180 °С в течение 2 ч. Затем они были промыты деионизированной водой и выдержаны в ультрафиолетовом свете в течение 15 мин с каждой стороны до инокуляции бактериями. Для сравнения антибактериальных свойств раствор 8-оксихинолина (3 г/л) был дополнительно протестирован без образцов Mg.

Штаммы *S. aureus* метициллинрезистентного (MRSA, ГКПМ-Оболенск) и *S. aureus* PS84 (SA, Public Health England, Великобритания) инкубировали при вращении в термостате при 37 °С в течение 2 ч, затем разбавляли 1% триптическим соевым бульоном (TSB, Corning Incorporated, США) в 10 мМ фосфатном буферном растворе, что соответствовало $2 \cdot 10^7$ КОЕ (колониеобразующих единиц) на 1 мл. 20 мкл этой суспензии наносили на стерильные диски диаметром 10 мм нитроцеллюлозного фильтра, помещенные на поверхность кровяного агара (Oxoid, Thermo Fisher Scientific, США). Жидкость впитывалась агаром, а бактерии оставались на диске.

Оценка антибактериальных свойств композиционного ингибиторсодержащего покрытия проводилась *in vitro* с использованием метода прямого контакта [264,265]. Использовали два различных варианта культивирования бактерий: в 1% TSB в 10 мМ фосфатном буферном растворе и в том же растворе с добавлением 10 % сыворотки крови, которая была включена с целью имитации условия *in vivo*. Отдельно на поверхность двух образцов одинакового типа наносили по 20 мкл одного из вышеуказанных растворов. Затем на эту жидкость сверху помещали инокулированный *S. aureus* диск, при этом бактерии контактировали с поверхностью образцов. Образцы вместе с дисками инкубировали в чашках Петри при 37 °С в течение 24 ч во влажной атмосфере. После инкубации раздельно образцы и соответствующие диски помещали в 5 мл 1% TSB, обрабатывали ультразвуком в течение 30 с и встряхивали в течение 1 мин для смывания адгезированных бактерий.

Аликвоты по 10 мкл неразбавленной суспензии и семи ее разведений (от 10^1 до 10^7) разносили в чашки Петри с кровяным агаром, инкубировали в течение 18 ч при 37 °С и визуально подсчитывали количество колоний. Было выполнено три параллельных эксперимента.

Статистический анализ результатов проводили с помощью Statistica 8.0 (StatSoft, США). Все значения представлены как среднее арифметическое и его стандартное отклонение (M±m). Данные по группам проанализированы с помощью t-критерия Стьюдента со степенью доверительной вероятности 95 % и выше ($p < 0.05$).

Из ряда тестов, доступных для измерения антибактериальной активности твердых поверхностей, лишь немногие отражают реальные условия, при которых бактерии могут находиться в тесном контакте с потенциально бактерицидной поверхностью имплантата. Условия тестирования должны имитировать сценарии инфекции во время первичной хирургической операции или повторной, после заражения, когда бактерии в форме биопленки окружают имплантат [266]. Анализ свойств материала необходимо проводить с учетом количества бактерий, изначально адгезированных к тестируемой поверхности,

изменения их числа с течением времени в условиях, максимально приближенных к тканевой среде [267]. Кроме того, должно быть оценено количество выживших *S. aureus* на антибактериальной поверхности по сравнению с образцами, не обладающими этими свойствами.

В нашем исследовании антибактериальная активность композиционных покрытий на магнии оценивалась с использованием модели ситуации, когда инфекция возникает во время первичной операции. Кроме того, проведено тестирование в присутствии биоматриц-хозяев, таких как человеческая сыворотка.

Результаты показали, что композиционное покрытие, содержащее 8HQ, уничтожало MRSA в течение 24 ч инкубации (**рис. 2.32, 2.33**). Практически все бактерии SA и MRSA погибали на образце с композиционным покрытием, содержащим ингибитор, в течение 24 ч, тогда как при контакте с образцами сплава без покрытия и с базовым ПЭО-слоем отмечено 100-кратное увеличение числа КОЕ (рис. 2.33). На антибактериальную активность данного композиционного покрытия не влияло добавление в культуральную среду

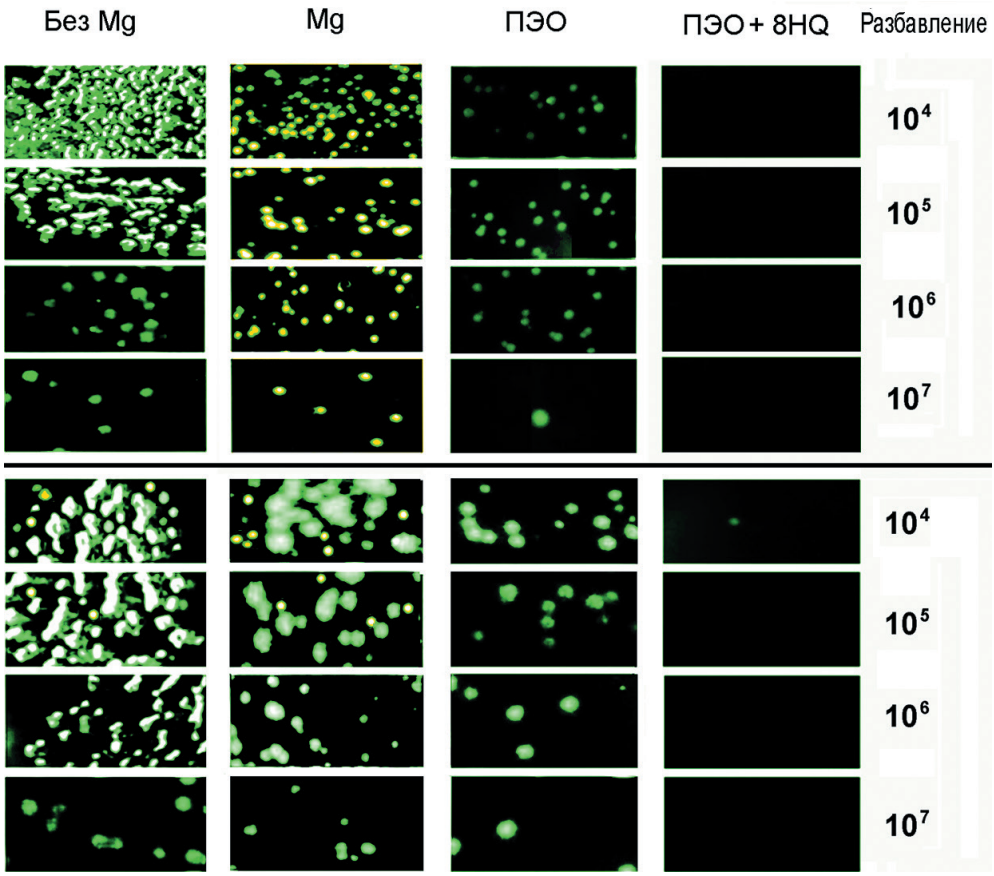


Рис. 2.32. Колонии S. aureus PS84, SA (верхняя панель) и S. aureus метициллинрезистентного, MRSA (нижняя) до контакта с магниевым сплавом (без Mg), после контакта с магниевым сплавом без покрытия (Mg) и защитными слоями (ПЭО, ПЭО+8HQ) после инкубации в течение 24 ч

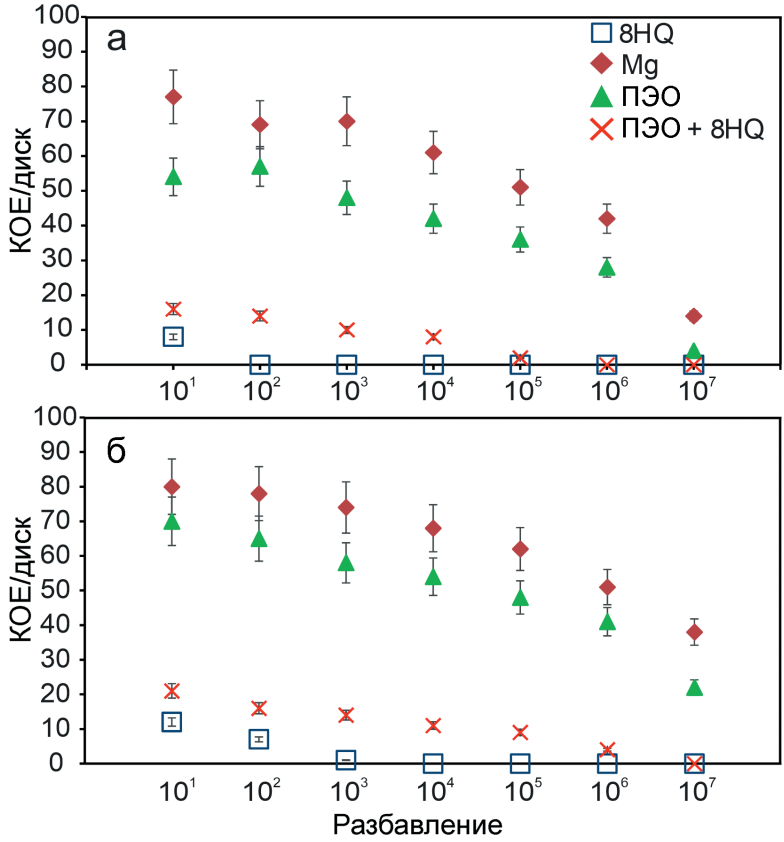


Рис. 2.33. Количество колониеобразующих единиц штаммов S. aureus PS84 (а) и S. aureus MRSA (б) при различных разведениях после контакта с образцами из магниевого сплава без покрытия и с защитными слоями. Дополнительно представлены результаты для раствора 8-оксихинолина без образцов Mg (8HQ). Бактерии сняты с нитроцеллюлозных дисков, обработанных ультразвуком, время контакта 24 ч

10 % сыворотки крови человека, что предполагает его подобный потенциальный эффект в условиях *in vivo*. Антибактериальную активность таких покрытий следует отнести к входящему в его состав 8HQ, поскольку образцы сплавов без покрытия и с базовым ПЭО-слоем не проявляли этого свойства.

Таким образом, импрегнирование ПЭО-слоя 8-оксихинолином приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве магния. Антибактериальная активность покрытий против метициллинрезистентного *S. aureus* и *S. aureus* PS84 была исследована на модели *in vitro* с использованием метода прямого контакта, модифицированного для лучшего воспроизведения условий инфицирования во время первичной операции. Разработанное композиционное ПЭО-покрытие увеличивает потенциал магниевых сплавов для применения в ортопедии за счет снижения частоты и интенсивности инфекций, связанных с имплантатами.

2.6. Особенности формирования и свойства гибридных биодеградируемых smart-покрытий

Склонность магния и его сплавов к быстрой и неоднородной коррозионной деградации существенно ограничивает применение данного материала в различных областях промышленности. В то же время способность к полному растворению в хлоридсодержащих средах делает магний привлекательным и перспективным металлом для изготовления различных биодеградируемых изделий медицинского назначения (фиксирующие штифты, винты, пластины, сердечно-сосудистые стенты и т.д.) [133,268–278]. Но необходимым условием при этом является равномерное протекание коррозионных процессов по всей поверхности имплантата в течение периода заживления (включая снижение скорости выделения газообразного водорода в процессе разрушения материала при взаимодействии с биологическими жидкостями для обеспечения необходимой адгезии клеток соединительных тканей) [276,279]. Это обеспечит гомогенный процесс растворения сплава и создаст условия для постепенного высвобождения ионов магния и прочих элементов в процессе растворения имплантата, чтобы избежать избытка содержания их в организме [280].

Наиболее распространенными способами улучшения электрохимических свойств биорезорбируемых сплавов магния являются механическая обработка путем пластической деформации (экструзия, прессование, скручивание и т.д.) [281–286], легирование металла различными элементами [287–296] и нанесение защитных биоактивных покрытий. Известно несколько способов нанесения таких защитных слоев: золь-гель технология [297], «послойное» нанесение (полиэлектролитные мультислои) [298–300], гидротермальное осаждение [301,302], плазменное напыление [303–306], электрохимическое [307–309] и химическое [310,311] осаждение и т.д. Однако перечисленные способы имеют такие недостатки, как длительность процесса, необходимость многократного нанесения, в некоторых случаях усадка конечного покрытия, а также использование большого количества растворителей. Более того, состав таких покрытий может включать вещества, токсичные для организма человека.

Одним из наиболее эффективных методов снижения электрохимической активности магния как имплантационного материала является нанесение биорезорбируемых (биодеградируемых) покрытий. Данные покрытия не только способствуют повышению уровня защиты обрабатываемого материала, но и обеспечивают ускорение процесса заживления благодаря содержанию и высвобождению ионов биологически значимых для человеческого тела элементов.

Как было сказано ранее, среди способов защиты магния и его сплавов от разрушающего внешнего коррозионного воздействия (включая жидкости организма) наиболее эффективен метод ПЭО [6,271,312–314]. Известно, что этим методом можно формировать на поверхности магния и его сплавов гидроксиапатитсодержащие покрытия, процесс деградации которых сопровождается высвобождением дополнительных ионов Ca^{2+}, и PO_4^{3-}, необходимых для синтеза костного матрикса в процессе заживления поврежденной кости. Это может способствовать снижению интенсивности деминерализации здоровых костей. Более того, присутствие в составе покрытия гидроксиапатита, являю-

щегося естественным компонентом костной ткани человека (отвечает за жесткость и механическую стабильность кости), способствует повышению клеточной адгезии к материалу имплантата. Тем не менее для использования магния и его сплавов в качестве имплантационного материала модификации их поверхности методом ПЭО может оказаться недостаточно, поскольку оксидным керамикоподобным покрытиям свойственна развитая морфология, выражающаяся в наличии большого количества пор и микродефектов, которые могут стать очагами коррозионных процессов.

2.6.1 Оксихинолинсодержащие защитные слои

Одним из распространенных на сегодняшний день методов снижения скорости деградации биорезорбируемых магниевых сплавов является модификация поверхности биодеградируемыми полимерными материалами [315,316]. Такие покрытия по многим аспектам отличаются от своих неорганических аналогов с точки зрения обеспечения защитных функций. Биодеградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов замены тканей [317,318]. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [319]. Таким образом, дальнейшее изучение свойств и способов нанесения биодеградируемых полимерных материалов, а также возможностей их комбинирования с другими защитными технологиями позволит существенно расширить применение магния и его сплавов в сфере биомедицины.

Среди прочих синтетических биополимеров поликапролактон (ПКЛ) отличается превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость [320], биосовместимость [321], структурную стабильность [322], низкую температуру плавления и эластичность [323].

В научной литературе описаны различные способы нанесения поликапролактона, в частности на изделия биомедицинского назначения. В работе [324] на покрытия, полученные плазменным электролитическим оксидированием технически чистого магния в силикат-фторидном электролите, наносили поликапролактон двукратно методом погружения в 4% и 7% раствор поликапролактона в дихлорметане с дальнейшей сушкой при комнатной температуре в течение 10 мин. В результате последующей выдержки образцов в растворе Хэнкса выявлено положительное влияние полимерного материала на коррозионную стойкость поверхностного слоя. Авторами [325] на обработанном плавиковой кислотой сплаве магния AZ31 получено двухслойное покрытие, состоящее из матрицы поликапролактона, модифицированной наночастицами гидроксиапатита и нанесенной на тонкий слой полиэфиримида. Растворы поликапролактона и наночастиц гидроксиапатита в хлороформе имели концентрацию 5 и 10 %. Обнаружено, что присутствие в составе покрытия гидроксиапатита влияет как на коррозионную стойкость покрытий, так и на поведение клеток, способствуя дифференциации остеобластов. Разработан способ формирования наноразмерных нитей поликапролактона методом электроспиннинга [326]. Для приготовления раствора ПКЛ в качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и *N,N*-диметилформамида в соотношениии 1 : 1. Концентрация полимера в растворе составила 12 % [326]. Авторами работы [327] представлен способ получения полимерного покрытия, оптимизированного для биорезорбируемых сосудистых стентов

из магниевого сплава AZ31. Защитный слой получен послойным нанесением методом ультразвукового распыления 5% раствора поликапролактона и полилактида в тетрагидрофуране. В работе [328] покрытия были получены с использованием метода распыления при давлении воздуха 276 кПа и температуре 37 °С. Концентрация ПКЛ в растворах составила 3,33 и 2,5 %, растворителем являлся дихлорметан. Авторы заключают, что модификация поверхности сплава магния AZ91 полимерным материалом способствует снижению коррозионного разрушения биорезорбируемого материала. В работе [329] предложен способ нанесения на поверхность технически чистого магния пленки поликапролактона методом центрифугирования (spin-coating). ПКЛ наносили трехкратно из 2,5% раствора на основе хлороформа. Сообщается о положительном воздействии обработки биополимером на коррозионные свойства и цитосовместимость. Авторы [330] анализировали свойства покрытий, сформированных на образцах из магниевого сплава AM50 путем растворения поликапролактона в дихлорметане, тетрагидрофуране и *N,N*-диметилформамиде. Каждый из растворов использовался в двух концентрациях: 5 и 10 %. Установлено, что полученные структуры способствуют высокой адгезии и пролиферации остеобластов.

На основе литературных и экспериментальных данных, представленных выше, можно заключить, что органический ингибитор 8-оксихинолин и биоразлагаемый полимер поликапролактон оказывают положительное влияние на коррозионную стойкость различных типов покрытий, в частности сформированных методом плазменного электролитического оксидирования. Однако комплексное действие данных защитных агентов ранее не было установлено и изучено.

В данном разделе предложен новый метод контроля коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых сплавов путем формирования на их поверхности гибридных (содержащих ингибитор и полимер) биоактивных покрытий на основе кальций-фосфатного оксидного слоя с функцией самовосстановления.

Экспериментальные исследования включают сравнительный анализ состава и уровня защитных свойств образцов с гибридными покрытиями, с базовым ПЭО-слоем, ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями, содержащими полимерную компоненту без ингибитора.

Исследования проводились на металлических пластинах из магниевого сплава МА8 размерами 20 × 30 × 1,5 мм. С целью стандартизации поверхности образцов и исключения влияния различных поверхностных дефектов образцы были механически отшлифованы с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с постепенным уменьшением зерна абразива до 14–20 мкм (Р1000). Образцы обезжирили в изопропиловом спирте и просушили в сушильном шкафу при 40 °С.

Базовое ПЭО-покрытие формировалось в ГФ-электролите (методика в разделе 1.2). После этого образцы были повторно промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для создания ингибиторсодержащих покрытий образцы с базовым ПЭО-слоем обработали щелочным раствором 8-оксихинолина (3 г/л) согласно методике, представленной в разделе 2.2.

Гибридные покрытия первого типа формировали путем нанесения растворов поликапролактона на поверхность защитного слоя с ингибитором. В качестве растворителей использовались ацетон и дихлорметан. Концентрация полимера в каждом из растворов

составила 60 г/л. Другой тип гибридных покрытий был сформирован в одну стадию – путем растворения 8-оксихинолина (15 г/л = 0,1 М) и поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане и ацетоне. Значительная концентрация ингибитора обусловлена его высокой растворимостью в органических растворителях по сравнению с водными растворами.

Таким образом, для проведения испытаний были подготовлены образцы со следующими видами покрытий.

ПЭО	Базовое, полученное методом плазменного электролитического оксидирования в ГФ-электролите
ПЭО-И	Обработанное в щелочном растворе ингибитора 8-оксихинолина
КП-Д КП-А	Композиционные покрытия без ингибитора, обработанные растворами поликапролактона с концентрацией 60 и 30 г/л в дихлорметане/ацетоне
ГП-ИД	Гибридное покрытие, обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане
ГП-1ИД ГП-1ИА	Гибридные покрытия, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане/ацетоне

Для лучшей интерпретации результатов данного исследования на **рисунке 2.34** приведена подробная схема формирования базового (ПЭО-покрытие) и ингибиторсодержащих покрытий (ПЭО-И, ГП-ИД и ГП-1ИД/1ИА).

Для наилучшего заполнения пор ПЭО-покрытия его обрабатывали защитными агентами с использованием аппарата вакуумной импрегнации Epovac (Struers, Дания). Снижение давления продолжалось до значения ≈10–20 кПа. Далее образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу при t = 37 ºС в течение 42 ч до полного испарения органических компонентов растворителя. За этим следовала термическая обработка в муфельной печи при t = 65 ºС в течение 15 мин. Полимерный материал наносили двукратно.

Морфология и химический состав покрытий

Морфологию полученных покрытий и распределение элементов по поверхности и поперечному сечению образцов изучали методом СЭМ–ЭДС-анализа с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X–MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

В результате плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава было получено керамикоподобное покрытие. Рентгенофазовый анализ состава и распределения элементов по поверхности и толщине покрытия (**рис. 2.35**) показал наличие в составе поверхностных слоев оксида магния (MgO), ортосиликата магния Mg_2SiO_4, метасиликата магния-натрия Na_2MgSiO_4, а также кальций-фосфатных (Ca–P) соединений, включающих гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Полученные данные согласуются с результатами РФА-анализа образцов из сплава магния МА8 (рис. 2.30), представленными в разделе 2.4. Гетерогенность поверхностной морфологии,

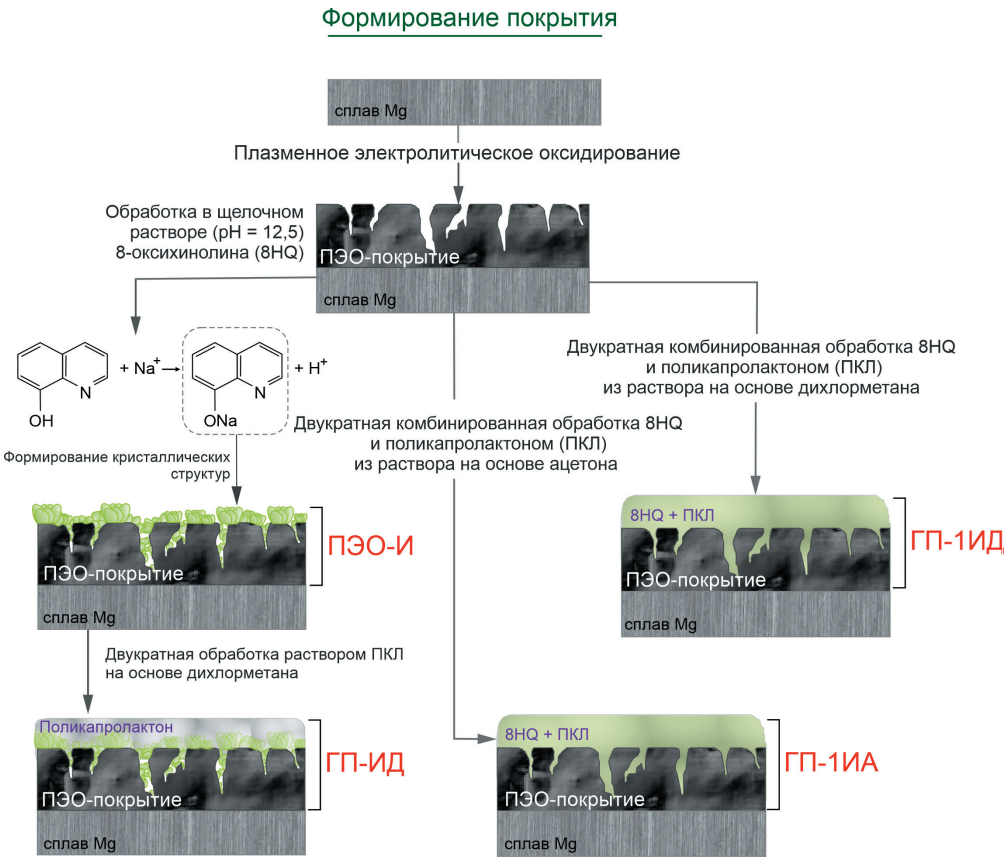


Рис. 2.34. Схема, отражающая процесс формирования базовых и ингибиторсодержащих покрытий

выраженная наличием пор и микродефектов, способствует дальнейшему импрегнированию покрытия и последующей обработке полимерным материалом.

Импрегнация оксидного слоя ингибитором (ПЭО+8HQ) приводит к образованию на поверхности образца кристаллических структур (**рис. 2.36**). В составе сформированного слоя присутствуют азот (N), кислород (O) и углерод (C), входящие в соединение 8HQ (C_9H_7NO). Установлены участки с более высокой концентрацией магния и натрия (рис. 2.36а). Анализ результатов указывает на возможное формирование соединений 8-оксихиналината магния ($Mg(8HQ)_2$) и 8-оксихиналината натрия (Na(8HQ)) в результате импрегнации ингибитора коррозии. Полученные данные не противоречат результатам работ [54, 55, 56].

Следующим этапом исследования было определение оптимальной концентрации поликапролактона в растворах и подбор наиболее простого и эффективного способа заполнения им пор базового ПЭО-слоя. Двукратная обработка в растворе ПКЛ с концентрацией 30 г/л способствовала снижению гетерогенности покрытия (**рис. 2.37**). Однако ввиду наличия не заполненных полимерным материалом пор, полученного повышения

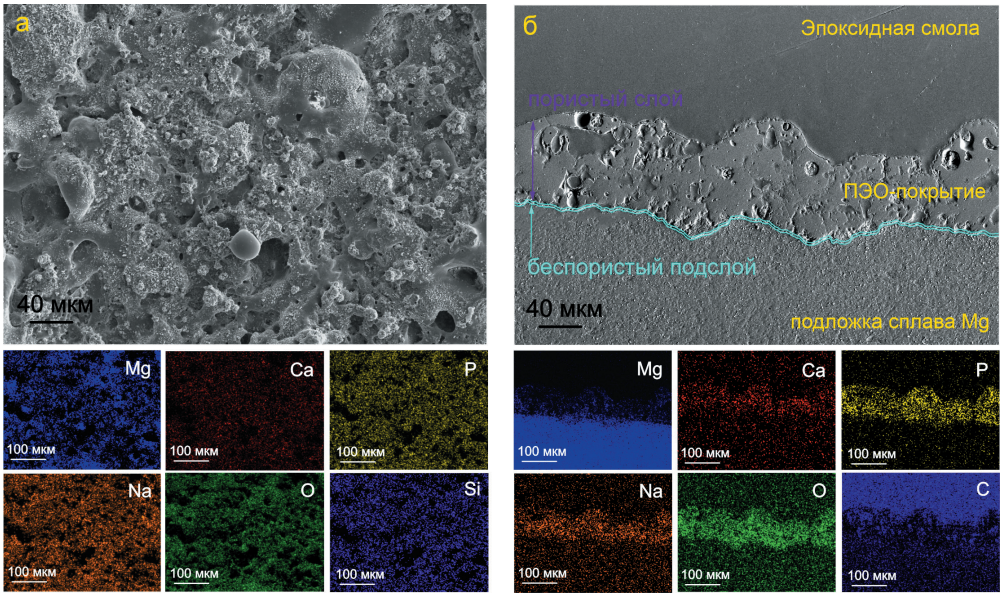


Рис. 2.35. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) базового ПЭО–покрытия и соответствующие карты распределения элементов

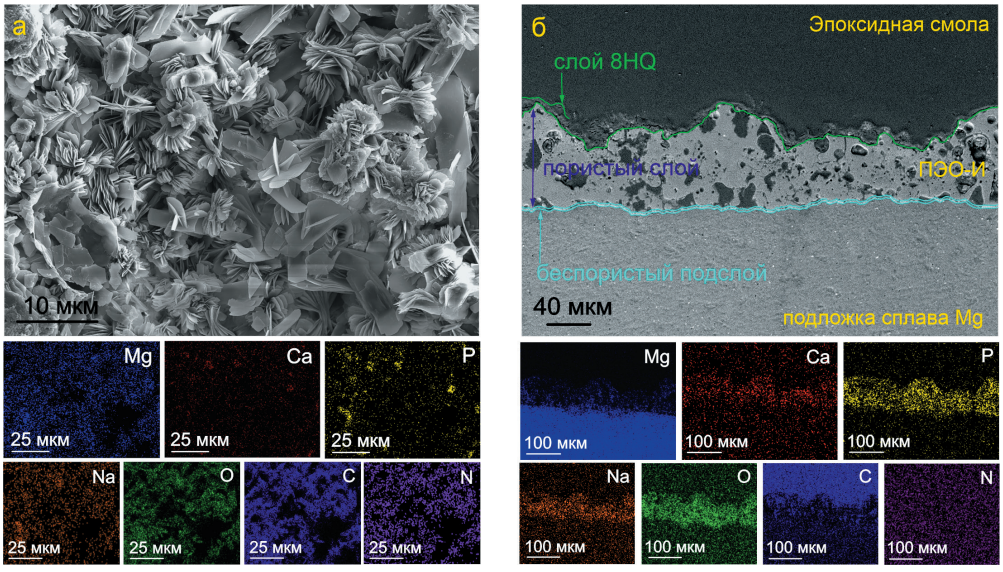


Рис. 2.36. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия с ингибитором и соответствующие карты распределения элементов

гомогенности недостаточно для обеспечения максимальной устойчивости к протеканию электрохимических процессов. Впоследствии эти области могут стать очагами инициации и развития коррозии, способствуя преждевременному началу процесса самозалечи-

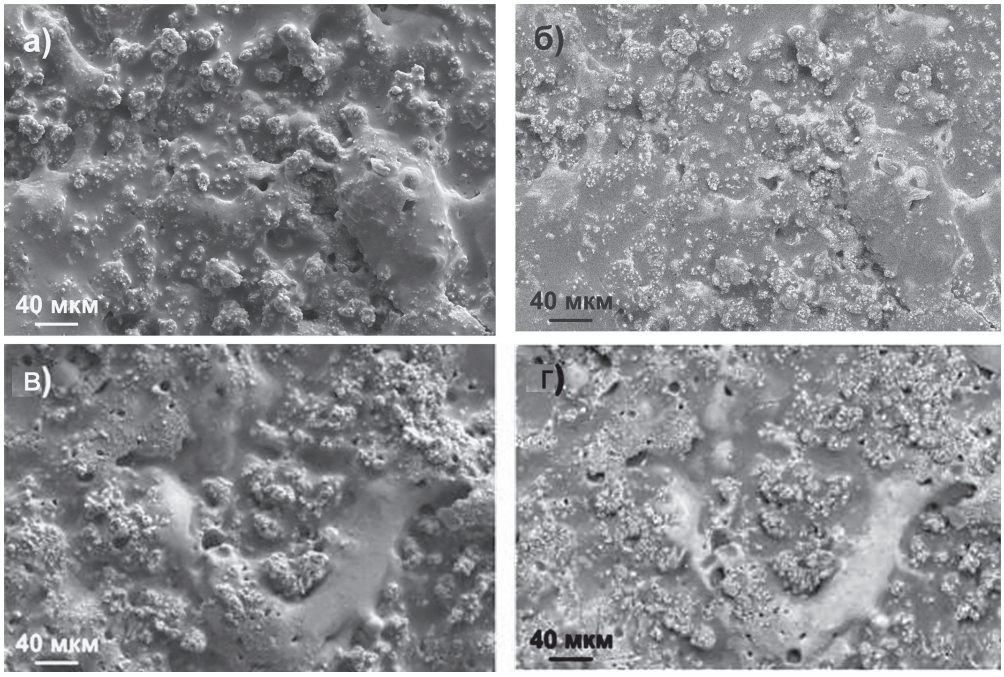


Рис. 2.37. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытия, обработанного в растворе поликапролактона с концентрацией 30 г/л в дихлорметане (а, б) и ацетоне (в, г), полученные во вторичных (а, в) и обратно-рассеянных (б, г) электронах

вания, а следовательно, быстрому завершению ингибирующего эффекта. В результате продолжительное обеспечение защитных свойств не будет достигнуто.

Увеличение концентрации поликапролактона в растворе дихлорметана (КП-Д) и ацетона (КП-А) до 60 г/л способствовало существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (**рис. 2.38**). Данная концентрация полимерного материала в растворах была принята наиболее подходящей для проведения дальнейших исследований.

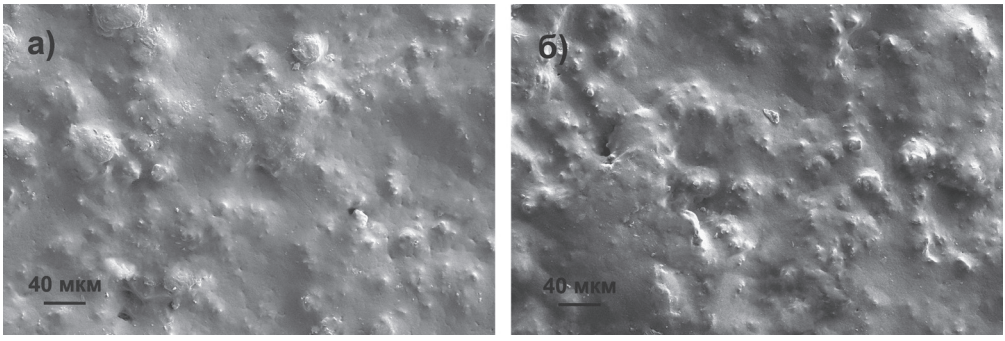


Рис. 2.38. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытия, обработанного в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (а) и ацетоне (б)

На **рис. 2.39** показаны морфологические структуры и карты распределения элементов по поверхности образцов с покрытиями ГП-ИД (обработанным в щелочном растворе 8HQ с последующим нанесением ПКЛ в дихлорметане), ГП-1ИД и ГП-1ИА

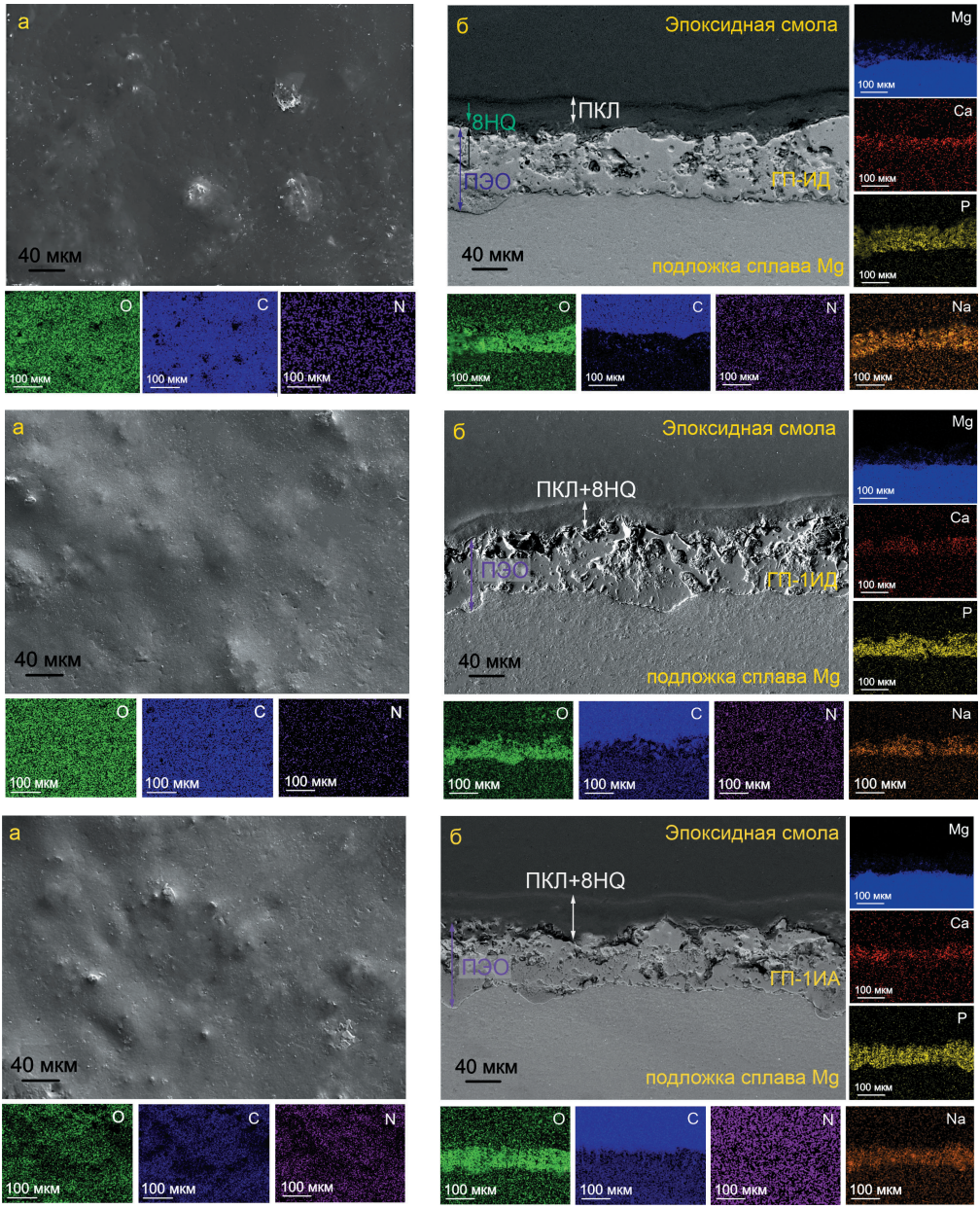


Рис. 2.39. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) покрытия ГП-ИД (верхняя панель), ГП-1ИД (средняя панель), ГП-1ИА (нижняя) и карты распределения элементов по поверхности образца

(импрегнированными в одну стадию раствором ПКЛ и 8HQ в дихлорметане и ацетоне соответственно). Поверхность представленных покрытий более гомогенна в сравнении с базовым ПЭО-слоем и ингибиторсодержащим покрытием. В составе поверхностного слоя установлена высокая концентрация кислорода (O) и углерода (C), являющихся основными составляющими поликапролактона $[–(CH_2)_5–CO–O–]_n$. Из анализа поперечных шлифов полученных покрытий можно заключить, что внедрение полимерного материала в ПЭО-покрытие при помощи импрегнирования в вакууме способствует полному заполнению пор оксидного слоя, а двукратное нанесение поликапролактона позволяет получать наиболее равномерный поверхностный слой.

Электрохимические свойства образцов с защитными покрытиями

Для оценки эффективности действия ингибитора в составе гибридных покрытий были проведены электрохимические испытания. Измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (OCP), с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности 1 см^2. Противоэлектродом являлась платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживались в электролите в течение 10 мин. Последнее зафиксированное значение OCP было использовано для EIS-измерений. Снятие импедансного спектра осуществлялось после 10 мин, 1 ч и каждые 2 ч выдержки образца в электролите в течение 22 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от E_C – 0,25 В до E_C + 0,5 В. Для оценки величин потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C использовался алгоритм Левенберга–Марквардта (LEV, согласно уравнению Батлера–Фольмера 1.5). Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили по завершении снятия первого (после 10 мин выдержки образцов) и последнего (после 22 ч выдержки) импедансного спектра для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Результаты проведения электрохимических испытаний методом PDP представлены на **рис. 2.40**. Сравнивая расчетные параметры поляризационных кривых, полученных после 10-минутной выдержки образцов в 3% растворе NaCl (рис. 2.40 а, б), видим, что ингибиторсодержащие покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость. Плотность тока коррозии I_C для ГП-ИД ($4{,}99\cdot10^{-7}$ А/см^2) и ГП-1ИД ($3{,}02\cdot10^{-7}$ А/см^2) ниже, соответственно, в 3 и 5 раз, чем для КП-Д ($1{,}52\cdot10^{-6}$ А/см^2). Образец ГП-1ИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении с КП-А ($5{,}20\cdot10^{-7}$ и $1{,}74\cdot10^{-6}$ А/см^2 соответственно) (**табл. 2.5**).

Данные по электрохимическому поведению образцов с покрытием после 22 ч пребывания в агрессивной коррозионной среде (табл. 2.5 и рис. 2.40 в, г) также свидетельствуют о наилучших защитных характеристиках гибридных покрытий. Так, величина

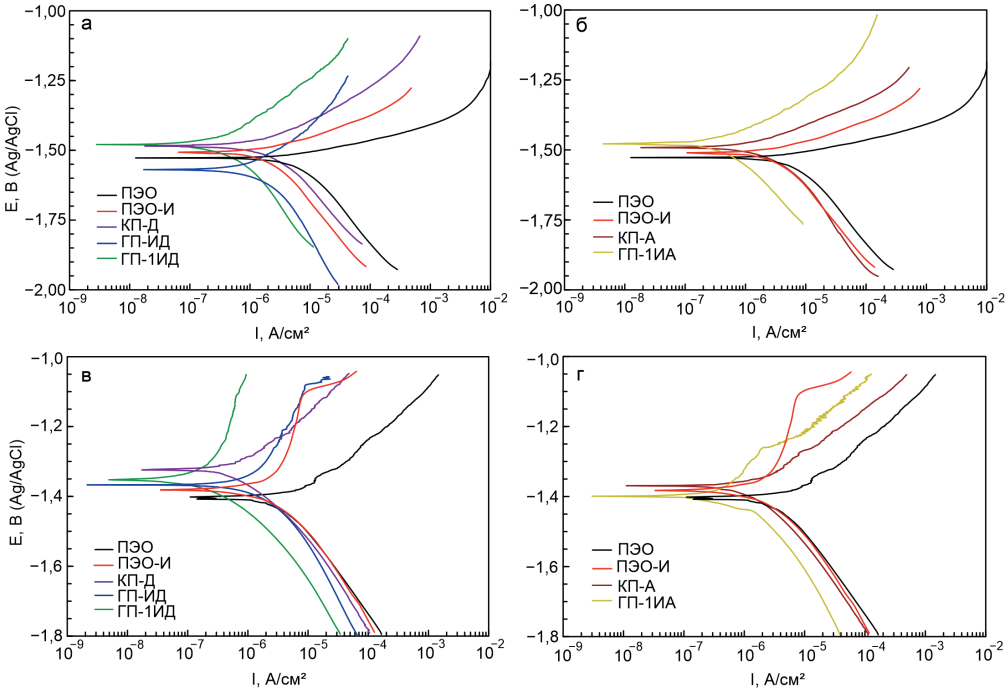


Рис. 2.40. Поляризационные кривые, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 10 мин (а, б) и 22 ч (в, г), для базового ПЭО-слоя, ингибиторсодержащего покрытия ПЭО-И и покрытий, сформированных в растворах поликапролактона на основе дихлорметана и ацетона без ингибитора (КП-Д, КП-А) и с ингибитором (ГП-ИД, ГП-1ИД, ГП-1ИА)

плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3{,}52 \cdot 10^{-7}$ А/см^2) в 3 раза ниже значений для КП-Д ($1{,}02 \cdot 10^{-6}$ А/см^2); для ГП-1ИД ($1{,}64 \cdot 10^{-7}$ А/см^2) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д ($1{,}02 \cdot 10^{-6}$ А/см^2), а для ГП-1ИА ($6{,}37 \cdot 10^{-7}$ А/см^2) более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ($1{,}77 \cdot 10^{-7}$ А/см^2).

Покрытия КП-Д и КП-А, не содержащие 8-оксихинолин, демонстрируют интенсивный рост значений плотности тока при потенциале около –1,3 В, что обусловлено деградацией сформированных защитных слоев и проникновением агрессивной среды к подложке материала. Для ГП-1ИД отмечается резкое снижение интенсивности роста плотности тока после продолжительного нахождения в коррозионной среде, что свидетельствует о проявлении свойств самозалечивания. Для образцов же с ГП-ИД и ГП-1ИА подобных свойств не наблюдается, и в результате долговременного взаимодействия покрытия с раствором происходит образование питтингов на поверхности образцов. Более высокая коррозионная активность образца ГП-ИД связана с меньшей концентрацией ингибитора, импрегнированного в процессе формирования гибридного слоя, а также с частичным растворением 8-оксихинолина в дихлорметане в процессе нанесения раствора полимера. Для образца ГП-1ИА это может быть вызвано меньшей растворимостью поликапролактона в ацетоне, чем в дихлорметане, и, как следствие, меньшей концентрацией полимера в составе покрытия, а также меньшей компактностью и более

Таблица 2.5

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 10 мин (верхняя строка) и 22 ч (нижняя строка)

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А/см^2	P_I, мм/год	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ПЭО	47,06	239,89	$5{,}61\cdot10^{-6}$	0,128	–1,53	$3{,}05\cdot10^{3}$	2 913
	75,83	225,22	$3{,}89\cdot10^{-6}$	0,088	–1,41	$6{,}33\cdot10^{3}$	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	$1{,}46\cdot10^{-6}$	0,033	–1,51	$9{,}61\cdot10^{3}$	5 838
	81,33	76,78	$9{,}56\cdot10^{-7}$	0,022	–1,38	$1{,}80\cdot10^{4}$	3 642
ГП-ИД	127,03	147,03	$4{,}99\cdot10^{-7}$	0,011	–1,57	$5{,}93\cdot10^{4}$	32 338
	201,40	139,23	$3{,}52\cdot10^{-7}$	0,008	–1,37	$1{,}02\cdot10^{5}$	2 750
ГП-1ИД	138,58	155,99	$3{,}02\cdot10^{-7}$	0,007	–1,48	$1{,}06\cdot10^{5}$	105 350
	235,30	97,99	$1{,}64\cdot10^{-7}$	0,004	–1,35	$1{,}83\cdot10^{5}$	12 995
ГП-1ИА	130,11	230,26	$5{,}20\cdot10^{-7}$	0,012	–1,48	$6{,}95\cdot10^{4}$	54 074
	282,98	109,08	$6{,}37\cdot10^{-7}$	0,014	–1,40	$5{,}37\cdot10^{4}$	10 167
КП-Д	118,76	188,07	$1{,}52\cdot10^{-6}$	0,035	–1,49	$2{,}08\cdot10^{4}$	10 578
	162,73	207,76	$1{,}02\cdot10^{-6}$	0,023	–1,32	$3{,}89\cdot10^{4}$	3 817
КП-А	100,44	168,97	$1{,}74\cdot10^{-6}$	0,039	–1,49	$1{,}58\cdot10^{4}$	11 318
	121,60	224,10	$1{,}77\cdot10^{-6}$	0,040	–1,37	$1{,}94\cdot10^{4}$	3 712

низкими защитными свойствами сформированной поверхностной пленки. Снижение эффективности самозалечивания может быть обусловлено особенностями взаимодействия 8-оксихинолина и поликапролактона в ацетоне, снижающего функцию активной антикоррозионной защиты.

Значения мгновенной скорости коррозии (P_I в мм/год) рассчитывали с использованием данных о плотности тока коррозии (в мА/см^2), полученных при анализе потенциодинамических поляризационных кривых согласно уравнению (2.3) [4,331]:

$$P_I = 22{,}85 \times I_C. \qquad (2.3)$$

Наибольшее значение скорости коррозии (P_I), рассчитанное по данным PDP, было установлено для образца с базовым ПЭО-покрытием (0,128 мм/год). Модификация ПЭО-слоя полимером и ингибитором способствовала снижению P_I. Самая низкая скорость коррозии установлена для гибридных покрытий. Максимальное снижение (в 18 раз по сравнению с базовым ПЭО-слоем) скорости коррозии было выявлено для образца ГП-1ИД (0,007 мм/год).

Уровень защитных свойств образцов с различными типами покрытий на начальном и заключительном этапах проведения долговременных испытаний показан сравнением импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 2.41, 2.42**). Полученные данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации. Графики зависимости фазового угла от частоты для всех названных образцов характеризуются наличием двух выраженных временных констант

(рис. 2.41, 2.42). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными *R–CPE*-цепочками (рис. 2.9б). В данной работе элемент постоянного сдвига фазы (*CPE*) был использован вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы. Элементы R_1–CPE_1 характеризуют сопротивление пористой части покрытия (внешний слой), пропитанной полимером в случае КП-Д и КП-А, а для ГП-ИД, ГП-1ИД/1ИА – обработанной ин-

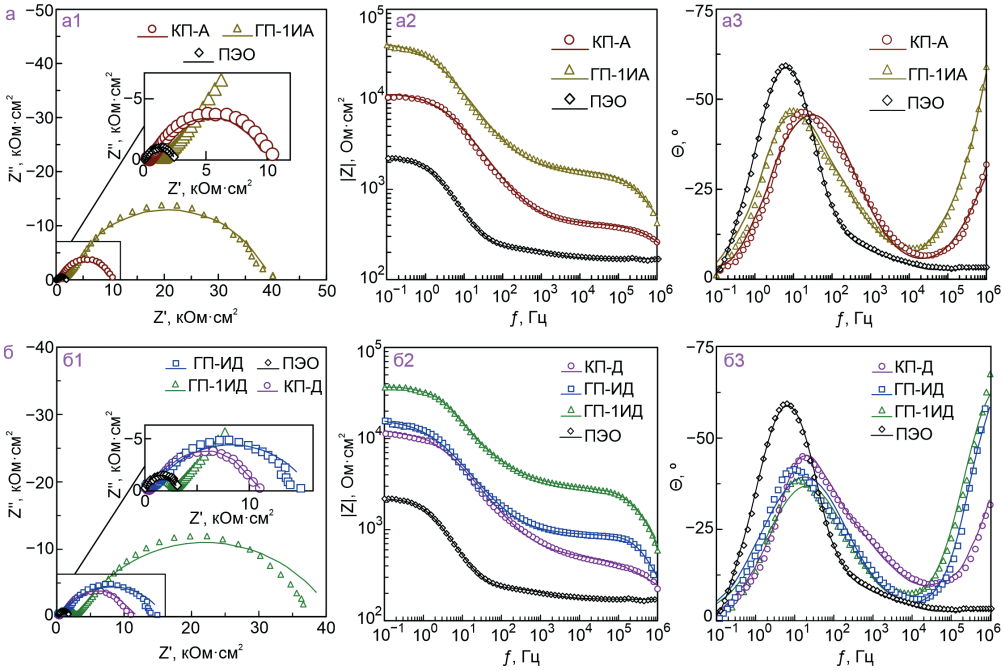


Рис. 2.41. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а1, б1) и Боде (а2, а3, б2, б3), после 10 мин выдержки в среде NaCl образцов с защитными покрытиями

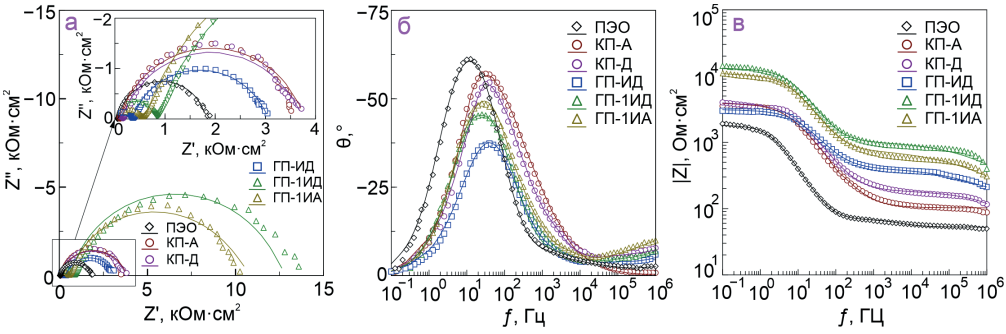


Рис. 2.42. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в,), после 22 ч выдержки в среде NaCl образцов с защитными покрытиями

гибитором и полимером, и емкостное поведение всего покрытия. R_2–CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую беспористого подслоя покрытия (внутренний слой), сформированного в процессе ПЭО, включая осажденный в процессе импрегнации на дне пор ингибитор и полимер.

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов с исследуемыми типами сформированных покрытий в течение 22 ч выдержки в 3% растворе NaCl представлено в **табл. 2.6**. Параметры Q и n (предэкспоненциальный коэффициент CPE и показатель степени соответственно) в процессе выдержки образца варьируют в небольших пределах, что указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытий. В изменение Q могут вносить свой вклад такие процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов. Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев покрытия вследствие импрегнации покрытия ингибитором коррозии. В процессе выдержки образца в коррозионной среде параметры R_1 и R_2 снижаются за счет деградации защитного слоя и протекания процесса коррозии. Тем не менее покрытия ГП-1ИД/1ИА демонстрируют высокие защитные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (табл. 2.6). Существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости для образцов ГП-1ИД/1ИА относительно соответствующего диаметра для КП-Д/А после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), для образца ГП-1ИД (105 350 Ом·см^2), на порядок превосходит значение данного параметра для образца КП-Д (10 578 Ом·см^2), а для образца ГП-1ИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А (54 074 и 11 318 Ом·см^2 соответственно) (табл. 2.5).

У образцов ГП-1ИД/1ИА после 22 ч выдержки сохранился больший диаметр полуокружности на комплексной плоскости, а также более высокое значение модуля импеданса, измеренного на всем частотном диапазоне, по сравнению с другими типами защитных слоев (рис. 2.42). $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образцов ГП-1ИД и ГП-1ИА (12 995 Ом·см^2 и 10 167 Ом·см^2 соответственно) были по-прежнему выше значения этого параметра для КП-Д (3817 Ом· см^2) и КП-А (3712 Ом·см^2) (табл. 2.5).

Эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) оценивали на основании расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических испытаний, в соответствии с уравнением (1.6). Расчетное значение *ЭИ* для формируемых покрытий после 10 мин выдержки в коррозионно-активной среде для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-1ИД – 80,1, а для ГП-1ИА – 70,1 %. После проведения испытаний в течение 22 ч эффективность ингибитора остается высокой (ГП-ИД – 65,4, ГП-1ИД – 83,9, ГП-1ИА – 64,0 %), что указывает на продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 3% растворе NaCl. Увеличение эффективности действия ингибитора для ГП-1ИД в процессе выдержки в коррозионно-активной среде, вероятно, обусловлено особенностями растворимости полимерной компоненты в использованном растворителе, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

Приведенные данные позволяют утверждать, что введение ингибитора в состав композиционных полимерсодержащих покрытий на основе кальций-фосфатного

слоя, сформированного методом ПЭО, способствует существенному снижению электрохимической активности образца магниевого сплава благодаря функции активной антикоррозионной защиты. Дальнейшее комплексное исследование направлено на определение режима формирования гибридного покрытия с наилучшими защитными свойствами. Исходя из анализа данных потенциодинамической поляризации (рис. 2.40, табл. 2.5), образец из сплава магния МА8 с покрытием ГП-1ИД обладает самыми высокими антикоррозионными свойствами среди представленных образцов.

Таблица 2.6

Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытий, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе 22 ч выдержки в 3% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ПЭО-покрытие			
0,17	$9{,}29\cdot10^{-6}$	0,86	134,4	$1{,}17\cdot10^{-6}$	0,86	2 527
10,2	$1{,}82\cdot10^{-5}$	0,83	24,7	$4{,}83\cdot10^{-5}$	0,93	2 000
21,7	$1{,}96\cdot10^{-5}$	0,78	17,8	$4{,}22\cdot10^{-5}$	0,93	1 751
			ПЭО-И			
0,17	$7{,}92\cdot10^{-6}$	0,47	23,4	$2{,}90\cdot10^{-6}$	0,87	5 523
10,2	$6{,}70\cdot10^{-6}$	0,88	200,8	$1{,}23\cdot10^{-5}$	0,86	3 110
21,7	$6{,}40\cdot10^{-6}$	0,90	199,7	$1{,}36\cdot10^{-5}$	0,87	2 584
			КП-Д			
0,17	$1{,}66\cdot10^{-9}$	0,88	808,5	$7{,}03\cdot10^{-6}$	0,67	10 360
10,2	$6{,}31\cdot10^{-7}$	0,55	190,0	$9{,}60\cdot10^{-5}$	0,79	3 995
21,7	$1{,}24\cdot10^{-7}$	0,51	165,8	$1{,}26\cdot10^{-5}$	0,80	3 817
			КП-А			
0,17	$1{,}63\cdot10^{-9}$	0,88	938,0	$7{,}04\cdot10^{-6}$	0,73	11 114
10,2	$3{,}60\cdot10^{-8}$	0,73	237,6	$1{,}05\cdot10^{-5}$	0,77	6 192
21,7	$1{,}65\cdot10^{-8}$	0,58	113	$1{,}51\cdot10^{-5}$	0,81	3 712
			ГП-ИД			
0,17	$1{,}14\cdot10^{-9}$	0,89	5 360	$3{,}39\cdot10^{-6}$	0,65	29 068
10,2	$1{,}47\cdot10^{-9}$	0,96	360,5	$1{,}46\cdot10^{-5}$	0,71	3 555
21,7	$2{,}62\cdot10^{-9}$	0,93	309,0	$1{,}43\cdot10^{-5}$	0,77	2 701
			ГП-1ИД			
0,17	$5{,}25\cdot10^{-9}$	0,79	3 548,0	$1{,}61\cdot10^{-6}$	0,68	106 450
10,2	$1{,}96\cdot10^{-9}$	0,87	1 031,0	$5{,}28\cdot10^{-6}$	0,74	13 946
21,7	$2{,}78\cdot10^{-9}$	0,85	835,5	$5{,}53\cdot10^{-6}$	0,78	12 995
			ГП-1ИА			
0,17	$4{,}07\cdot10^{-9}$	0,80	1610,0	$1{,}34\cdot10^{-6}$	0,73	51 048
10,2	$1{,}08\cdot10^{-8}$	0,78	729,0	$6{,}60\cdot10^{-6}$	0,73	11 151
21,7	$4{,}23\cdot10^{-8}$	0,69	581,0	$5{,}99\cdot10^{-6}$	0,80	10 167

Данный тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности тока коррозии (после 10 мин выдержки в 3% NaCl I_C = 3,02·10^{-7} А/см^2, после 22 ч выдержки –1,64·10^{-7} А/см^2) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 10 мин выдержки R_p = 1,06·10^5 Ом·см^2, после 22 ч – 1,83·10^5 Ом·см^2). Изменения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), для исследуемых поверхностных слоев (**рис. 2.43а**) также демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость

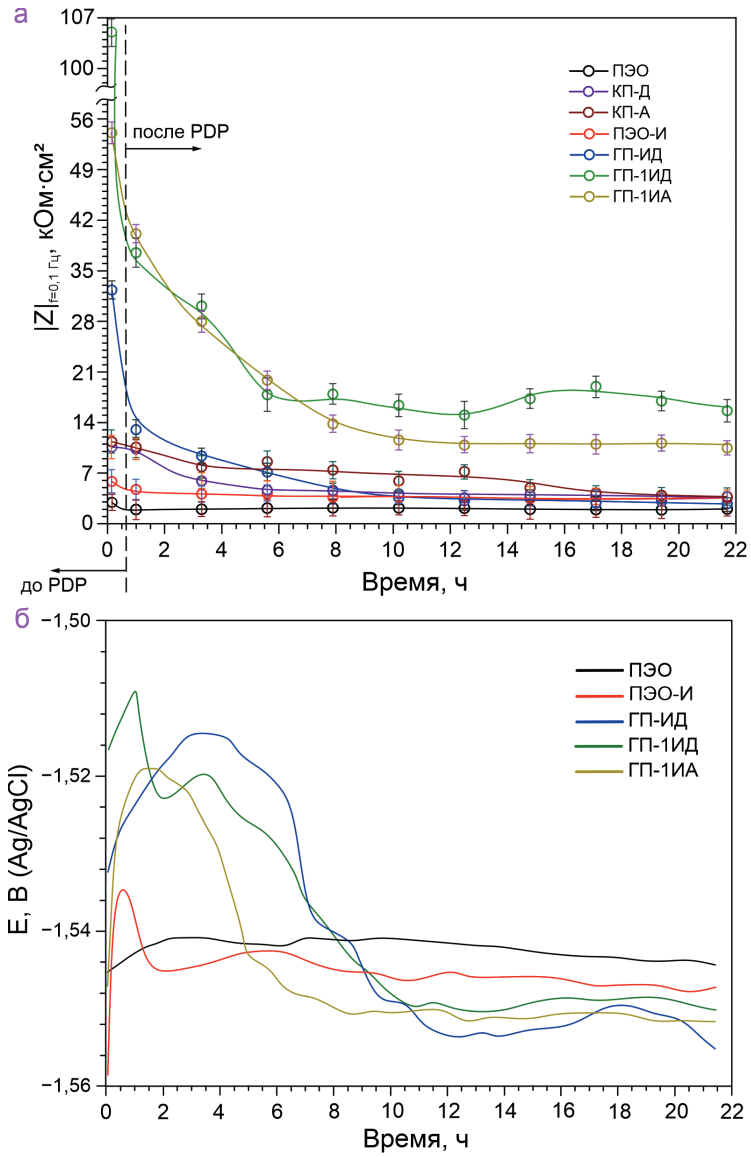


Рис. 2.43. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (а), и электродного потенциала (б) в течение 22 ч выдержки образцов в 3% растворе NaCl

в среде NaCl для образцов с ГП-1ИД. Это подтверждается наиболее высоким значением модуля импеданса после 5 ч выдержки, а также динамикой его изменения, свидетельствующей о проявлении свойств самозалечивания: в период 8–18 ч выдержки наблюдаются стадии роста $|Z|_{f=0,1Гц}$.

Эффект самовосстановления основан на формировании защитного слоя на поверхности зоны разрушения покрытия, образованной в процессе деградации покрытия при выдержке материала в коррозионной среде. Эта защитная пленка, образующаяся в результате действия ингибитора коррозии, предотвращает интенсивную деградацию материала. Однако поскольку этот новообразованный слой не является исходным ПЭО-покрытием и обладает меньшими защитными характеристиками, результаты EIS не показывают повышения антикоррозионных свойств до начальных, измеренных до момента разрушения покрытия. Этот поверхностный слой, образующийся в области поврежденного участка покрытия (содержащего ингибитор), обеспечивает магниевому сплаву лучшую защиту от коррозии по сравнению с системами покрытий, не содержащими ингибиторов. Таким образом, гибридные покрытия имеют более низкую скорость разрушения образцов по сравнению с базовым ПЭО-слоем (рис. 2.43а).

При анализе параметров, определенных с помощью PDP и EIS, была установлена невысокая корреляции данных плотности тока коррозии со значениями модуля импеданса, измеренными на низкой частоте (табл. 2.5). Это можно объяснить различиями методик использования этих электрохимических методов. Эффект поляризации, реализуемый при PDP-измерениях, может усилить деградацию образца и обеспечить более высокую скорость образования продуктов коррозии по сравнению с процессом коррозии, реализуемым во время EIS-теста, который проводился при OCP. Кроме того, поляризация может изменить активность ингибитора коррозии и усилить эффект самовосстановления образцов с покрытиями, содержащими 8HQ. Таким образом, результаты, полученные с помощью PDP-измерений, отражают более высокую защитную способность образцов после 22-часовой выдержки по сравнению с коррозионной стойкостью, оцененной по данным EIS. Плотность тока коррозии и значения скорости коррозии изменяются незначительно по сравнению с модулем импеданса, измеренным на низкой частоте. Расхождение данных EIS и PDP было также показано в работе [80]. Тем не менее обоими методами было установлено, что лучшими защитными свойствами обладает образец ГП-1ИД (табл. 2.5 и 2.6).

Изменения электродного потенциала во время выдержки образца в 3% растворе NaCl обнаруживают общую тенденцию снижения значения данного параметра, что обусловлено постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала (рис. 2.43б). Для ГП-1ИД это снижение наиболее равномерное, что указывает на продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения. Более высокие значения электродного потенциала после 10 ч для ГП-1ИД (в сравнении с ГП-ИД и ГП-1ИА) обусловлены более низкой электрохимической активностью материала, более высокими изоляционными свойствами гибридного покрытия и лучшей реализацией эффекта самозалечивания. Стадии увеличения электродного потенциала в процессе выдержки образцов связаны с образованием защитной пленки ($Mg(8HQ)_2$) на участках поврежденного вследствие деградации покрытия.

Чтобы доказать эффект самовосстановления покрытия, содержащего ингибитор, было проведено 7-дневное испытание на выдержку образцов в 3,5% растворе NaCl. Для этого образцы размером 15 × 20 × 1,5 мм помещали в раствор (1000 мл) при комнатной

температуре. По окончании испытаний образцы подвергались ультразвуковой очистке в деионизированной воде для удаления продуктов коррозии.

Судя по фотографиям образцов до и после выдержки в 3,5% растворе NaCl в течение 7 сут (**рис. 2.44**), интенсивная коррозионная деградация характерна только для образца с ПЭО-покрытием, не содержащим ингибитора. Другие типы образцов демонстрируют более высокую целостность защитного слоя. На поверхности образца КП-Д обнаруживаем небольшие питтинговые участки. Образец ГП-1ИА имеет меньшую площадь коррозионной деградации по сравнению с образцами с базовым ПЭО-покрытием, композиционными слоями (КП-Д и КП-А) и ГП-ИД. Наилучший внешний вид зафиксирован у образца ГП-1ИД. Данный образец с гибридным покрытием не имеет явных питтингов, образующихся при воздействии агрессивной среды.

Износостойкость образцов с защитными покрытиями

Износостойкость сформированных покрытий оценивали с помощью трибометра CSM (CSM Instruments, Пезо, Швейцария). Трибологические испытания проводились по схеме «шарик–диск» с использованием в качестве контртела корундового шарика (α-Al_2O_3) диаметром 10 мм. Эксперименты проводили в условиях сухого трения при комнатной температуре.

Износ (мм^3/(Н × м)) рассчитывали в соответствии с уравнением (2.4).

$$\text{Износ} = \Delta V / NF, \qquad (2.4)$$

где ΔV – величина потери объема образца в результате трибологических испытаний, F – приложенная нагрузка, равная 10 Н, N – расстояние, пройденное шариком при трении образца. Величину потери объема образца определяли по формуле $\Delta V = S \times l$, где S – площадь поперечного сечения, l – длина дорожки. Линейная скорость вращения и диаметр дорожки составляли 50 мм/с и 10 мм соответственно.

Анализ результатов трибологических характеристик сформированных поверхностных слоев позволил определить значительное увеличение износостойкости образца после формирования гибридного покрытия (**табл. 2.7, рис. 2.45**). В результате обработки образца с ПЭО-покрытием поликапролактоном с ингибитором износ покрытия снизился в 25 раз.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых образцов (на примере сплава МА8). Изучена возможность усиления антикоррозионных свойств базовых покрытий и удержания ингибитора в порах ПЭО-слоя (снижение самопроизвольного выхода ингибитора, не связанного с процессом коррозии) путем модификации биодеградируемым полимерным материалом – поликапролактоном. Представлены способы создания покрытия с помощью растворов ПКЛ в дихлорметане и ацетоне. Определена оптимальная концентрация ПКЛ в растворах (60 г/л). Разработаны режимы формирования гибридных покрытий со свойствами самозалечивания посредством комбинированной обработки ПЭО-слоев поликапролактоном и 8-оксихинолином. Установлено, что среди всех исследуемых слоев наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные ПЭО-покрытия, полученные обработкой в растворе дихлорметана, содержащем 60 г/л ПКЛ и 15 г/л 8HQ (ГП-1ИД). Эффективность действия ингибитора в составе гибридных покрытий достигает 80,1 %.

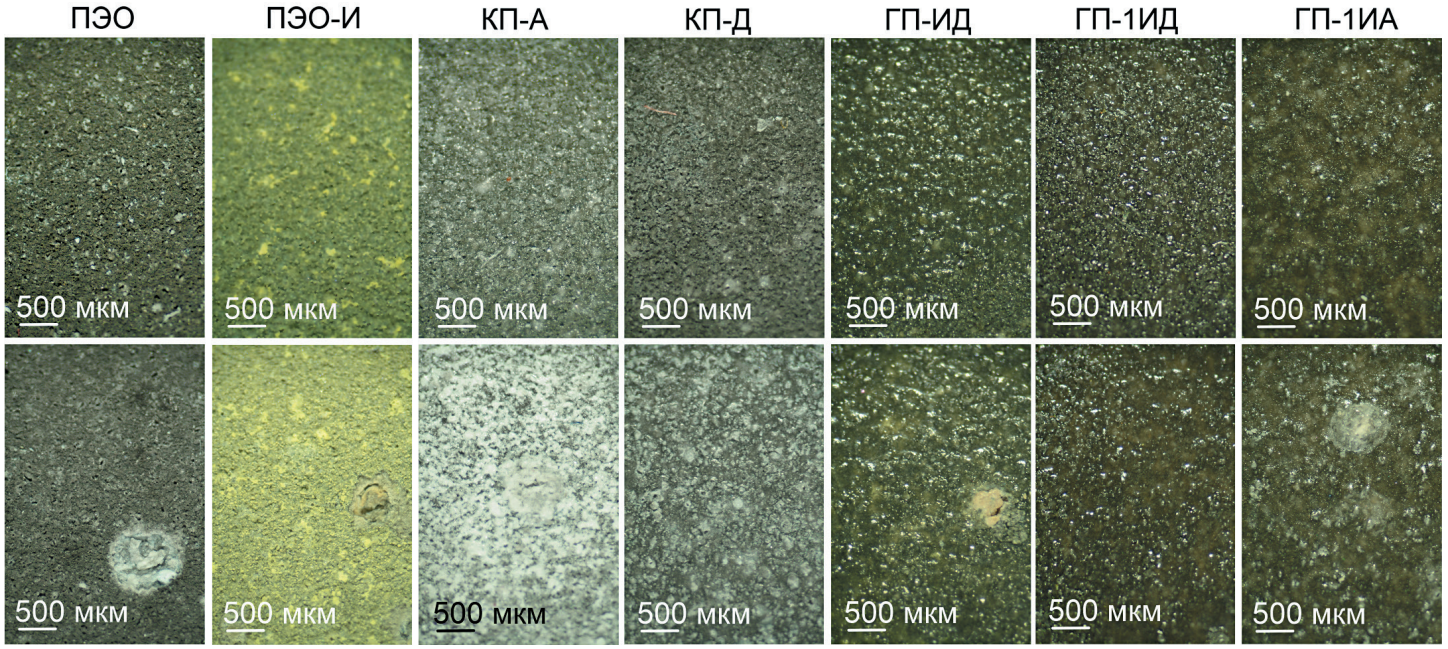


Рис. 2.44. Фотографии образцов до (верхняя панель) и после 7 сут (нижняя) выдержки в 3,5% растворе NaCl

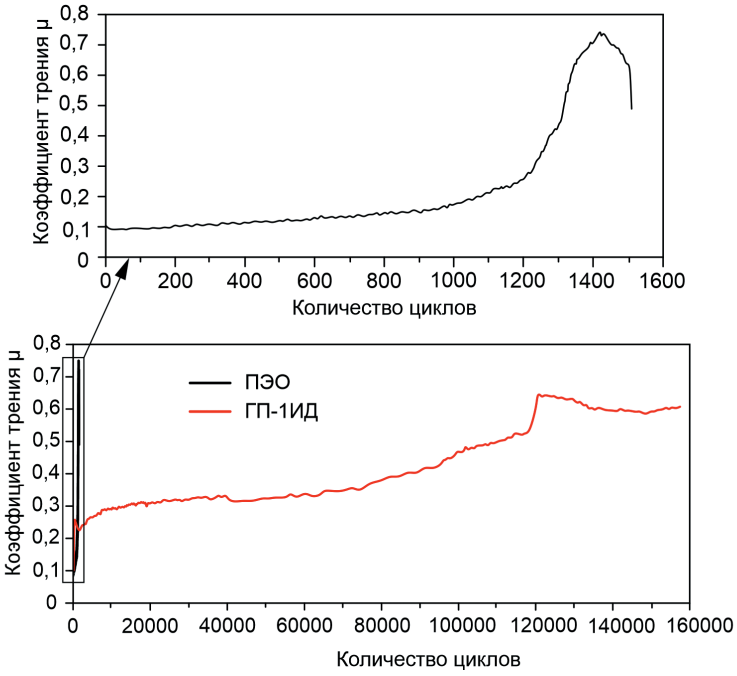


Рис. 2.45. Зависимость коэффициента трения от количества циклов для образцов с различной поверхностной обработкой

Таблица 2.7

Результаты трибологических испытаний

Тип образца	Число циклов	Расстояние, м	Износ, мм^3/(Н · м)
ПЭО	1385	48	$(1{,}34 \pm 0{,}30) \cdot 10^{-2}$
ГП-1ИД	157481	5654,7	$(5{,}28 \pm 1{,}00) \cdot 10^{-4}$

2.6.2 Стеаратсодержащие защитные слои

Как было установлено в предыдущих разделах, структура ПЭО-покрытия дает возможность дальнейшей модификации поверхности с целью придать новые свойства изделиям из магниевых сплавов. Дело в том, что образовавшиеся в процессе оксидирования поры могут служить резервуаром для различных химических веществ, включая ингибиторы коррозии, и постепенное высвобождение этих компонентов будет способствовать повышению коррозионной стойкости материала при выдержке в агрессивной среде. А для применения его в медицине необходимо обеспечить совместимость такого ингибитора коррозии с матрицей ПЭО-покрытия и исключить вероятность токсического действия ингибитора на организм человека.

Биологически активным и безопасным защитным агентом, замедляющим процесс коррозии магния, помимо 8HQ является стеариновая (октадекановая) кислота (СК),

которая относится к наиболее распространенным в природе насыщенным жирным кислотам, входящим в состав жиров животного происхождения. Как и другие жирные кислоты, стеариновая кислота применяется в косметической промышленности, а также в фармацевтике и биомедицине в качестве адъювантов (веществ, используемых для усиления иммунного ответа при введении одновременно с иммуногеном – «производителем антител» [332]) и химических агентов доставки лекарственных препаратов. Более того, жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств [333,334]. Стеариновая кислота также применяется в качестве экологически безвредной добавки при производстве смазок, резины, пластмассы, полимеров с памятью формы, керамики, выступает в качестве диспергирующего агента, поверхностно-активного вещества и т.д. [333,335–339].

В ходе исследования [340] был разработан катионно-амфифильный декстран с мицеллярной структурой, который может выполнять роль самоорганизующегося наноконтейнера для инкапсуляции и доставки рапамицина (иммунодепрессант, используемый для предотвращения отторжений органов при трансплантации). Было обнаружено, что увеличение степени сшивки стеариновой кислоты с полимером приводит к уменьшению размера частиц, а также к увеличению емкости мицеллярной структуры при загрузке рапамицина. Испытания на цитотоксичность показали, что полимеры, модифицированные СК, не оказывают токсического воздействия на модельную клеточную линию в концентрации до 0,4 мг/мл [340]. Авторы [341] сообщают о разработке твердых липидных наночастиц с использованием стеариновой кислоты для доставки кларитромицина (бактериостатический антибиотик) с целью улучшения его биодоступности.

Широкий спектр исследований СК в качестве аддитивного вещества для различных применений в фармакологии, фармацевтике и биомедицине [12–15 и др.] позволяет заключить, что данное соединение не оказывает вредного воздействия на человеческий организм и является подходящим и безопасным защитным агентом для повышения коррозионной стойкости имплантатов на основе магния и его сплавов.

Существуют работы по применению стеариновой кислоты при формировании защитных покрытий на различных металлах и сплавах с целью повышения их коррозионной стойкости и придания поверхности супергидрофобных, а также антифрикционных свойств. Например, в работе [346] СК использована в качестве модификатора цинкового нанослоя, полученного путем электроосаждения на углеродистой стали X65. Ингибитор наносился из этанольного раствора с концентрацией 0,05 М. Результатом данной комплексной обработки было уменьшение поверхностной энергии изделия и, как следствие, смачиваемости. Авторами [347] предложен способ формирования двухслойного покрытия, содержащего стеариновую кислоту и оксид церия и позволяющего придать поверхности магниевого сплава AZ31B супергидрофобные свойства и свойства самоочищения. Слой диоксида церия наносился методом электроосаждения, а стеариновой кислотой полученные образцы импрегнировали методом погружения и дальнейшей выдержки в 0,05 М растворе этанола. Такая поверхностная обработка позволила сформировать на поверхности магниевого сплава иерархическую микроструктуру, обеспечивающую покрытию супергидрофобные свойства в широком диапазоне pH – от 1 до 13. В работе [348] выдержка стального образца с покрытием TiO_2 /Zn в 0,04 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 10 мин приводила к существенному снижению смачи-

ваемости водой и увеличению коррозионной стойкости, а также механической и химической стабильности поверхностного слоя. Авторами [349] разработан метод формирования биополимерных композитных пленок с мицеллярной структурой и повышенной износостойкостью. Они были получены путем добавления 10 мл этанольных растворов стеариновой кислоты различной концентрации (0,08; 0,15; 0,3; 0,6 и 1,2 г) в 100 мл водного раствора гидроксипропилметилцеллюлозы. В работе [342] представлен способ формирования гидрофобных слоев на технически чистом магнии путем его анодирования и последующего погружения в этанольные растворы стеариновой кислоты различной концентрации (0,05; 0,1 и 0,15 М) с целью обеспечения ингибирования коррозии для биорезорбируемых имплантатов. Исследование [350] посвящено повышению износостойкости алюминиевого сплава 1060 при помощи стеариновой кислоты. Поверхность материала была предварительно структурирована путем обработки в растворе гидроксида натрия при 100 ºС в течение 1 ч. Слой стеариновой кислоты формировали путем выдержки в 0,01 М этанольном растворе в течение 24 ч. Авторами [343] предложен способ формирования на магниевом сплаве AZ31 композиционных покрытий, содержащих фторид магния, полидопамин и стеариновую кислоту для придания биоактивности, антибактериальных свойств и коррозионной стойкости. Стеариновая кислота наносилась выдерживанием образца в 0,05 М этанольном растворе в течение 1 ч.

Таким образом, по литературным данным, стеариновая кислота оказывает положительное влияние на повышение уровня защитных свойств различных типов покрытий и является ингибитором коррозии магниевых сплавов. Интересно было исследовать действие данного ингибитора в составе биорезорбируемого оксидного покрытия, полученного методом ПЭО. В этом направлении нами предложен новый способ модифицирования биоактивных кальций-фосфатных ПЭО-покрытий стеариновой кислотой. Для обеспечения пролонгированного действия активного защитного механизма и постепенного/регулированного высвобождения ингибитора (осуществляемого при повреждении защитного слоя) из пор ПЭО-покрытия, поры-микроконтейнеры запечатывали при помощи обработки сформированных поверхностных слоев биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ).

Для проведения экспериментов были подготовлены пластины сплава МА8 размерами 15 × 20 × 1,5 мм. Однородность исходной поверхности образцов достигалась путем механической шлифовки с использованием мелкозернистых карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до Р1000 (размер зерна абразива 14–20 мкм). Затем образцы промывали в изопропиловом спирте и сушили в сушильном шкафу при температуре 40 ºС. Дополнительные исследования для сравнения были проведены на образцах кальцийсодержащего сплава магния Mg–0,8Ca (15 × 20 × 1,5 мм), подготовленных таким же образом.

В экспериментах использовалась среда для культивирования клеток млекопитающих, учитывающая органический и неорганический состав плазмы крови человека, MEM (minimum essential medium) (порошок № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США), и 0,9% водный раствор хлорида натрия (физиологический раствор, изотонический плазме крови человека).

Защитный базовый ПЭО-слой формировали при помощи установки плазменного электролитического оксидирования с тиристорным реверсивным источником тока (описание см. в разделе 1.2). Работа осуществлялась от трехфазной сети с напряжением

380 В и частотой 50 Гц. Состав электролита для формирования ГФ-покрытий включал глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3, 7 г/л). Режим оксидирования представлен в разделе 1.2. Образцы с ПЭО-покрытием были промыты в деионизированной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 ºС.

Насыщение ПЭО-слоя ингибитором происходило при обработке образцов с оксидным ПЭО-покрытием в растворе стеариновой кислоты. Поскольку стеариновая кислота является насыщенной жирной кислотой, она малорастворима в воде и хорошо растворяется в этаноле, 2-пропаноле, гептане, гексане, ацетоне, трихлорэтилене и других органических растворителях [351,352]. Заметим, что, согласно [353], стеариновая кислота растворима в смешанных растворителях, в частности в смеси воды и этилового спирта. В данной монографии представлена сравнительная оценка свойств поверхностных слоев, полученных путем модификации ПЭО-покрытий стеариновой кислотой из растворов на основе этанола, дихлорметана и смеси этанола с деионизированной водой. Водно-этанольный раствор стеариновой кислоты в соотношении 1 : 1 был приготовлен путем растворения ее в этиловом спирте с последующим добавлением деионизированной воды при температуре 52 ºС и медленного перемешивания для предотвращения пенообразования. Концентрация СК во всех растворах составила 0,1 М. Ингибиторсодержащие слои формировали методом погружения с дальнейшей выдержкой образца с ПЭО-покрытием в растворах СК в течение 60 мин. Далее образцы были плавно извлечены, высушены в сушильном шкафу при температуре от 40 до 70 ºС в течение 15 мин.

Учитывая опыт предыдущих экспериментов, а именно то, что покрытия, полученные в растворе дихлорметана, обладают лучшими свойствами по сравнению с полученными в ацетоне, при приготовлении раствора поликапролактона использовали дихлорметан. Концентрация полимера в растворе составила 60 г/л. Для удаления содержащегося в порах ПЭО-покрытия воздуха и лучшего проникновения защитных агентов в пористую часть защитного слоя полимер наносили с помощью аппарата вакуумной импрегнации Epovac (Struers, Дания). В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана для исключения кипения растворителя в камере поддерживалось давление 10–20 кПа.

Итак, для исследований были подготовлены образцы со следующими видами обработки.

ПЭО	Базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования
	Композиционные покрытия на базе ПЭО-слоя
КП-СВЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1
КП-СЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-СД	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
КП-П	Двукратная обработка в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
	Гибридные покрытия
ГП-1СП	КП-СД+КП-П: одностадийная двукратная обработка в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона

ГП-2СП КП-СВЭ+КП-П: последовательная обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, а затем двукратно в растворе ПКЛ

Химический состав покрытий

Химический состав и распределение соединений по поверхности покрытия исследовали на примере КП-СВЭ и КП-П методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и конфокальной рамановской микроспектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили при использовании дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β-излучении. Спектры снимали в диапазоне $2\theta = (4–90)°$ с шагом 0,01° при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Спектры РФА-образцов (**рис. 2.46**), обработанных в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ) и в растворе поликапролактона в дихлорметане (КП-П), показали присутствие оксида магния (MgO), гидроксиапатита ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) и силиката натрия–кальция (Na_2CaSiO_4 / $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2$), образованных в результате процесса плазменного электролитического оксидирования. Зафиксировано присутствие фазы магния (Mg) в результате проникновения рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. В составе покрытия КП-П установлено наличие поликапролактона ($[–(CH_2)_5–CO–O–]_n$), а в составе КП-СВЭ – стеариновой кислоты ($C_{18}H_{36}O_2$) (рис. 2.46). Более того, для образца, обработанного стеариновой кислотой, были зафиксированы пики стеарата кальция ($Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$), свидетельствующие о взаимодействии кислоты с ПЭО-покрытием. Таким образом, покрытие образца КП-СВЭ включает в свой состав смесь стеарата кальция и стеариновой кислоты.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию применили для обнаружения веществ в небольшом количестве или в рентгеноаморфном состоянии. Измерения проводили на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось немонохроматическое излучение AlK_α с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена Ar^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой, равный 5–10 нм.

Результаты РФЭС образцов с ПЭО-покрытием, обработанных поликапролактоном (КП-П) и стеариновой кислотой (КП-СВЭ), представлены в **табл. 2.8** и на **рисунках 2.47, 2.48**.

Анализ образцов КП-П до травления выявил присутствие 30 ат.% алифатического углерода (C–C, C–H) при 285,0 эВ, обусловленное вероятным загрязнением поверхности. Детальный анализ спектра C 1s указывает на присутствие окисленных форм углерода, относящихся к структуре поликапролактона (7 ат.% приходится на (–C(O)O–) при $E_{св}$ ~ 289 эВ; 7 ат.% обусловлены связью (–O–][$–CH_2–$) при 286 эВ; 7 ат.% – связью ($–CH_2–C(O)O–$) при 286 эВ), а также 21 ат.% углерода в неокисленном состоянии ($–CH_2–$) при 285,0 эВ. Анализ O 1s спектра позволил определить 7 ат.%, приходящихся

на (–C(O)), и 7 ат.% – на (–CH_2–O–), что обусловлено присутствием ПКЛ. Имеющийся сверх этого кислород в количестве 7 ат.%, вероятнее всего, связан с кислородом от окисленных форм кремния, магния и –OH, находящихся в структуре исходного ПЭО-слоя.

Данные РФЭС-анализа, полученные для образца КП-П после травления, обусловлены несколькими факторами: удалением с поверхности загрязнений; деструкцией полимера, сопровождаемой разрывом связей (–C=O) и образованием структур (–C–O–C–), что вызывает изменение форм углерода; появлением элементов, присутствующих в составе более глубокого слоя ПЭО-покрытия (например, Ca и P). Существенное уменьшение количества кислорода в КП-П после травления объясняется также деструкцией части ПЭО-покрытия, включающей окисленные формы кремния и магния (содержание этих элементов тоже снижается). Из приведенных данных можно сделать вывод, что содержание основных элементов (C и O) и их состояние в верхнем слое КП-П согласуются со стехиометрией поликапролактона.

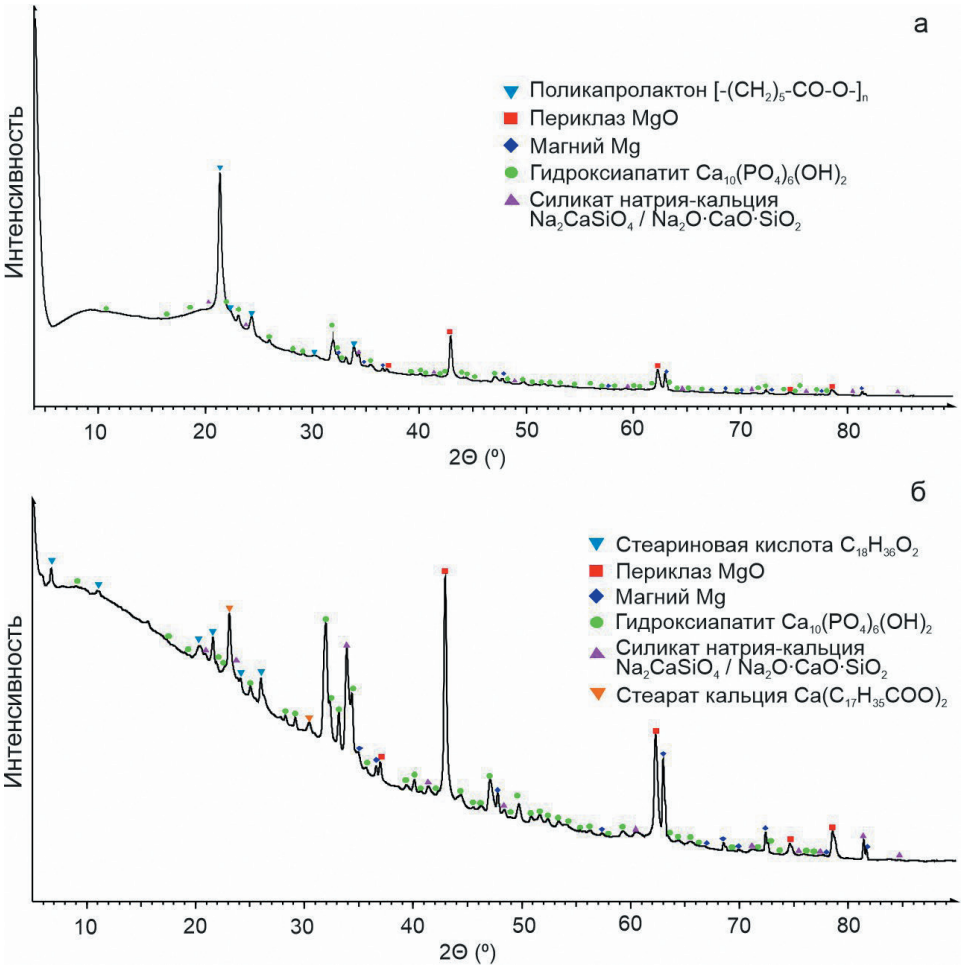


Рис. 2.46. Дифрактограммы образцов с покрытиями КП-П (а) и КП-СВЭ (б)

Таблица 2.8

Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхности ПЭО-покрытия, обработанного поликапролактоном (КП-П) и стеариновой кислотой (КП-СВЭ)

Образец	Исследуемая поверхность	Na 1s	O 1s		Ca 2p	C 1s			P 2p	Si 2p	Mg 2p
КП-П	до травления	1070,2 (1,2)	533,3 (7,8)	531,8 (13,1)	–	288,9 (7,8)	286,4 (14,0)	285.0 (53,4)	–	102,4 (1,7)	51,4 (1,0)
	после 10 мин травления	1071,6 (1,1)	533,5 (2,8)	532,0 (4,3)	348,4 (0,2)	288,0 (4,6)	286,2 (22,0)	285,0 (64,2)	134,7 (0,4)	–	51,9 (0,4)
КП-СВЭ	до травления	1070,7 (0,4)	533,4 (5,5)	531,9 (6,9)	348,0 (0,3)	289,0 (4,3)	286,4 (9,9)	285.0 (70,8)	134,6 (0,9)	–	51,5 (1,0)
	после 10 мин травления	1071,6 (0,6)	533,3 (3,4)	531,9 (5,4)	348,8 (0,9)	288,2 (3,4)	286,3 (22,9)	285,0 (59,2)	135,0 (2,2)	–	51,8 (2,0)
Химическое состояние атомов		Na^+	–O–C–, –OH	O=C–	Ca^{2+}	–C(O)O–	–C–O–C–, –**C**–C(O)O–	C–C, C–H	P^{5+}	Si^{4+}	Mg^{2+}

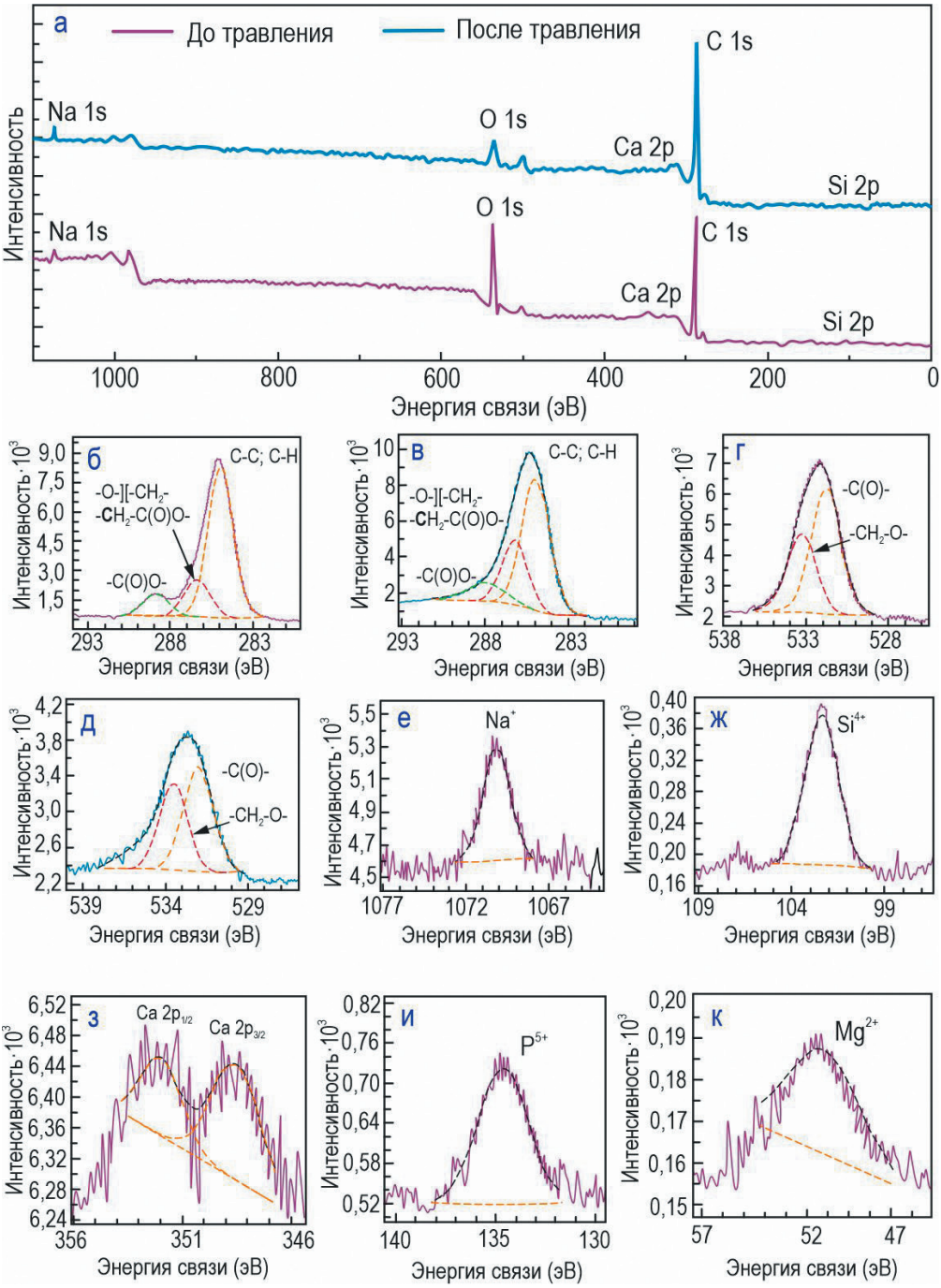


Рис. 2.47. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-П

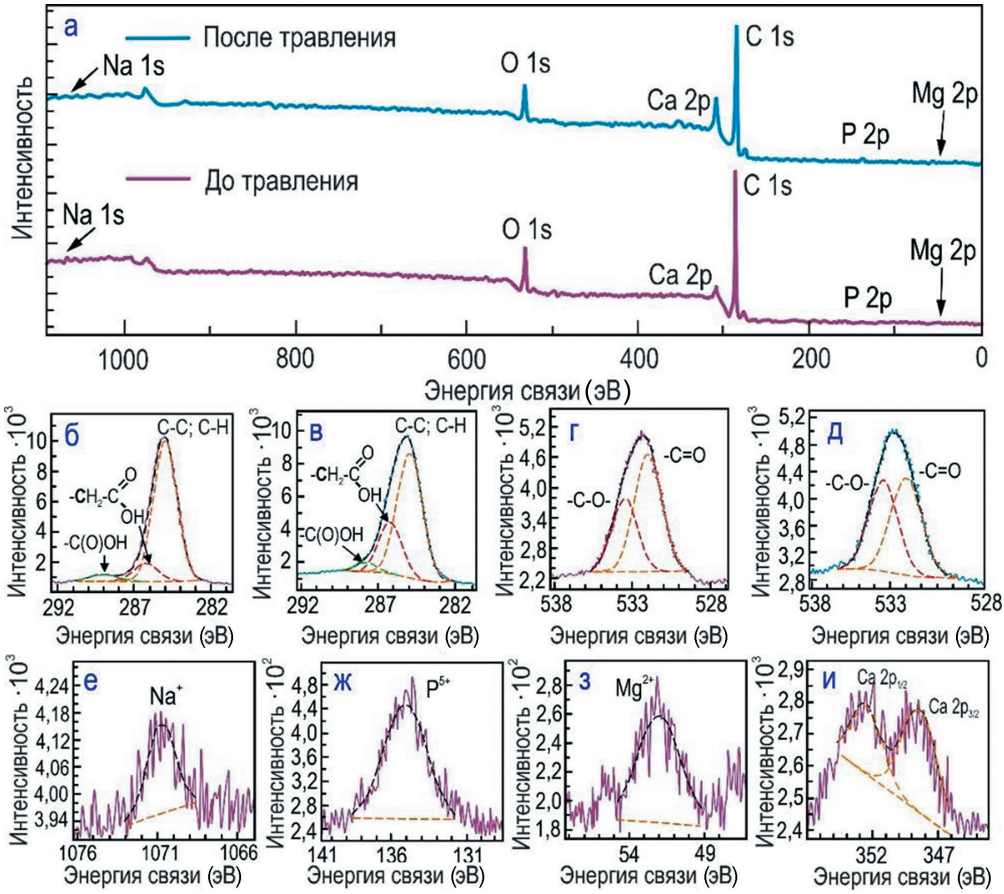


Рис. 2.48. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-СВЭ

Для образца КП-СВЭ в верхнем слое содержание углерода в окисленном состоянии (–C(O)OH) соотносится с количеством углерода в неокисленном состоянии (в «хвосте» стеариновой кислоты) (1 : 16). Приблизительно 4 ат.% углерода с $E_{св}$ = 286 эВ следует отнести к группе (–CH_2–), энергия связи которой близка к $E_{св}$ расположенной рядом карбоксильной группы. Избыток углерода около 5 ат.% над стехиометрическим значением обусловлен, вероятно, загрязнением образца. Травление верхнего слоя КП-СВЭ приводит к повышению концентрации элементов, входящих в состав ПЭО-покрытия (Na, Ca, P, Mg). При этом содержание углерода и кислорода практически не изменяется. Таким образом, состав верхнего слоя образца КП-СВЭ близок по стехиометрии к стеариновой кислоте / стеарату кальция.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР). Присутствие и распределение полимера и ингибитора на поверхности тех же покрытий КП-П и КП-СВЭ изучали методом КР с помощью конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany). Конфокальная рамановская микроспектроскопия является одним из эффективных неразрушающих методов, позволяющим на микроуровне исследовать химический состав

выбранного участка поверхности образца. Спектры микрорамановского рассеяния были получены в диапазоне от 100 до 3800 $см^{-1}$. Снятие спектра КР проводили при помощи программного обеспечения WITec Control в течение 15 мин (90 накопленных спектров) при использовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 40 мВт. Интенсивность распределения поликапролактона и стеариновой кислоты по поверхности ПЭО-покрытия представлена в виде 2D-карт, сформированных в результате сканирования выбранного участка защитного слоя площадью 39 × 32 мкм (для образца КП-П) и 189 × 182 мкм (для образца КП-СВЭ), содержащих 35 × 35 и 85 × 85 спектров микрорамановского рассеяния соответственно. Время интегрирования при записи спектров в режиме сканирования составило 1 с.

Микрорамановский спектр, снятый с поверхности образца КП-П (**рис. 2.49**), показывает присутствие полос, характерных для поликапролактона. Зафиксировано несколько узких пиков при 913 $см^{-1}$ и 980 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям ν(C–COO) [354]. Полосы в спектральном диапазоне 1050–1120 $см^{-1}$ при 1059 $см^{-1}$, 1085 $см^{-1}$, 1115 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей (C–C) и (C–O) (обуслов-

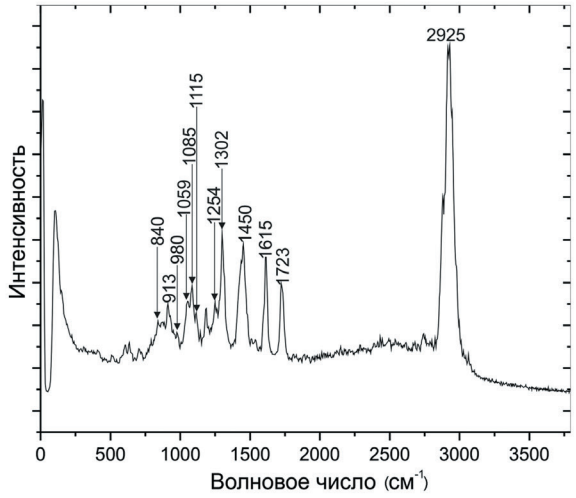
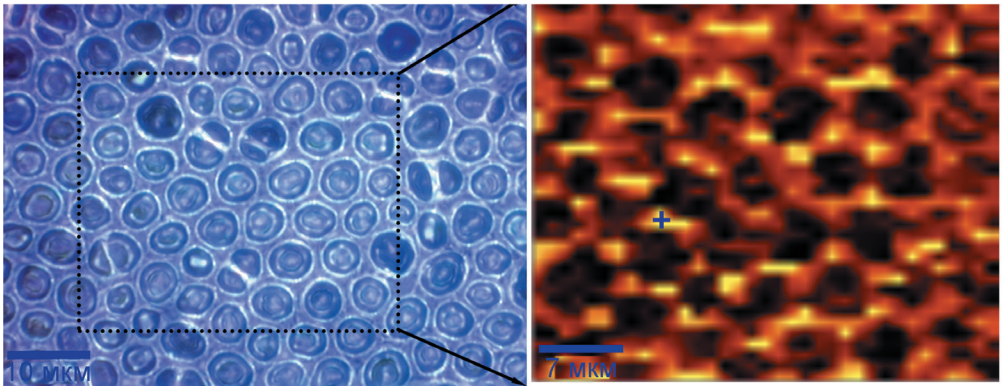


Рис. 2.49. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «+», с поверхности образца с покрытием КП-П; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения поликапролактона



ленными растяжением скелетных связей) [355,356]. Пики при 1254 $см^{-1}$ и 1302 $см^{-1}$ можно отнести к веерным колебаниям ω(CH_2) [354]. Полосы при 1450 $см^{-1}$ и 1615 $см^{-1}$ отнесены к ножничным деформационным колебаниям δ(CH_2) [354,357]. Типичный для ПКЛ широкий пик с центром 2925 $см^{-1}$ может быть связан с асимметричными и симметричными валентными колебаниями ν(CH) [358]. Все эти полосы относятся к кристаллической фракции ПКЛ [359–362]. Однако широкий пик при 840 $см^{-1}$ указывает на то, что аморфная фаза также присутствует в слое поликапролактона, сформированного на поверхности ПЭО-покрытия. Полоса 1723 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи ν(C=O) [363].

Для установления интенсивности распределения поликапролактона по поверхности ПЭО-слоя была построена 2D-карта (рис. 2.49) при использовании фильтра в диапазоне спектра 1400–1500 $см^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для ПКЛ (δ(CH_2) при 1450 $см^{-1}$). Следует отметить, что картина распределения поликапролактона на 2D-карте полностью соответствует морфологии пленки ПКЛ, представленной на оптическом изображении (рис. 2.49) сотовой структурой, образованной в результате процесса

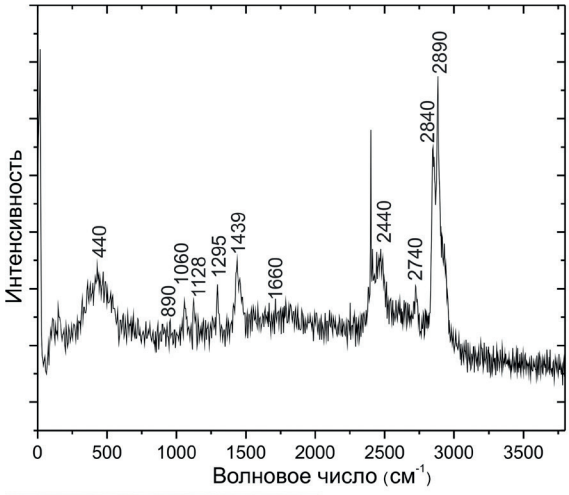
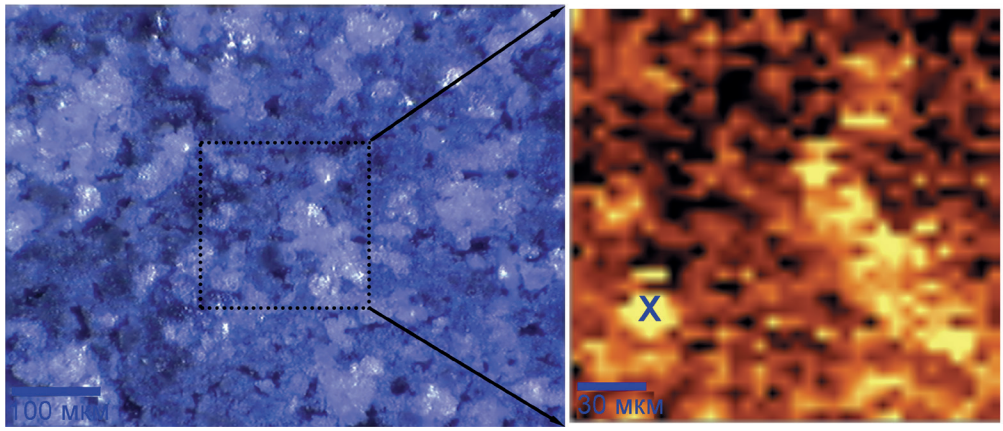


Рис. 2.50. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «X», с поверхности образца с покрытием КП-СВЭ; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения стеариновой кислоты



формирования и засыхания защитного слоя. Поликапролактон равномерно распределен по поверхности ПЭО-покрытия, о чем свидетельствует преобладание на 2D-карте светлых участков (определяющих зоны с высоким содержанием полимера). Области меньшей интенсивности (темные участки) соответствуют порам в защитном полимерном слое.

Для образца с ПЭО-покрытием, обработанным раствором стеариновой кислоты (КП-СВЭ), спектр микрорамановского рассеяния (**рис. 2.50**) отражает полосы, характерные для насыщенных жирных кислот. Полосы комбинационного рассеяния при 1060 $см^{-1}$ и 1128 $см^{-1}$ стеариновой кислоты отвечают за ν(C–C) – асимметричные и симметричные валентные колебания соответственно [364,365]. Пики при 1295 $см^{-1}$ и 1439 $см^{-1}$ относятся к алифатической цепи стеариновой кислоты за счет деформационных колебаний $\delta(CH_2)$ [365,366]. Широкая полоса при 1660 $см^{-1}$ связана с валентным колебанием связи ν(C=O) в карбоксильной группе [366]. Два пика при 2840 $см^{-1}$ и 2890 $см^{-1}$ обусловлены симметричным и асимметричным валентными колебаниями $\nu(CH_2)$ [367]. Полоса при 890 $см^{-1}$ относится к маятниковому колебанию метильной группы (CH_3) [366]. Все обозначенные пики, включая полосы при 2740 $см^{-1}$ и 2440 $см^{-1}$, согласно литературным данным, относятся к стеариновой кислоте [366]. Широкий пик при 440 $см^{-1}$ связан с деформационными колебаниями связи (O–Si–O) в силикате натрия–кальция (Na_2CaSiO_4) [366,368], присутствующего в матрице ПЭО-покрытия.

На рис. 2.50 представлены также оптическое изображение исследуемой области и распределение интенсивности стеариновой кислоты. Для построения 2D-карты был использован диапазон 2820–2920 $см^{-1}$, соответствующий пикам, ответственным за валентные колебания $\nu(CH_2)$ стеариновой кислоты. Расположение кристаллов, сформированных на поверхности ПЭО-покрытия после импрегнирования ингибитором, соответствует участкам наибольшей концентрации стеариновой кислоты (светлые области) (рис. 2.50). Следует отметить, что большая часть поверхности защитного ПЭО-слоя покрыта ингибитором коррозии, что должно положительно сказываться на повышении защитных свойств образца.

Электрохимическое поведение образцов в агрессивной среде

Исследования традиционными методами. В качестве предварительной оценки электрохимического поведения исследуемых поверхностных слоев (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП) были проведены электрохимические испытания методами электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и потенциодинамической поляризации (PDP) с регистрацией динамики изменения электродного потенциала (OCP) во время выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC. Площадь исследуемой поверхности 1 $см^2$. Противоэлектродом служила платинированная ниобиевая сетка. Потенциал образцов измерялся относительно хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода. Образцы предварительно выдерживали в растворе в течение 60 мин для установления стационарного потенциала. Поляризация образца во время PDP осуществлялась в анодном направлении в диапазоне от E_C – 0,25 В до E_C + 0,5 В (E_C – потенциал коррозии) при скорости развертки 1 мВ/с. Величины потенциала коррозии E_C и плотности токов коррозии I_C оценивали с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению 1.5 [102,133,369].

Методом PDP был проведен сравнительный анализ уровня защитных свойств композиционных покрытий, полученных путем обработки в различных растворах стеариновой кислоты (**рис. 2.51; табл. 2.9**). Плотность токов коррозии I_C для образца с КП-СВЭ более чем в 6 раз ниже, чем для образца, обработанного в этанольном растворе СК (КП-СЭ), и в 4 раза ниже, чем для образца, погружаемого в раствор на основе дихлорметана (КП-СД). Более того, обработка в смешанном водно-этанольном растворителе является менее токсичной для человека и позволяет снизить воздействие на организм этилового спирта и других органических растворителей. Поэтому для проведения дальнейших исследований был выбран метод обработки образцов с ПЭО-покрытиями в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ).

Таблица 2.9

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых, для образцов, обработанных различными растворами стеариновой кислоты

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А/см^2	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1{,}3\cdot10^{-7}$	–1,40	$1{,}69\cdot10^{5}$
КП-СЭ	317,5	139,3	$8{,}5\cdot10^{-7}$	–1,42	$4{,}95\cdot10^{4}$
КП-СД	438,4	157,1	$5{,}3\cdot10^{-7}$	–1,36	$9{,}49\cdot10^{4}$

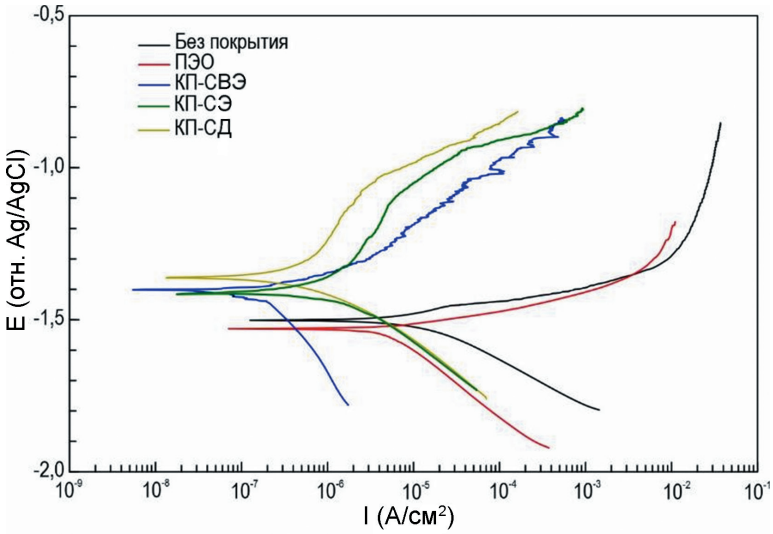


Рис. 2.51. Поляризационные кривые, полученные для образцов, обработанных различными растворами стеариновой кислоты: КП-СВЭ, КП-СЭ, КП-СД. Кривые для образца без покрытия и с ПЭО-слоем приведены для сравнения

Из сравнения результатов электрохимических испытаний методом PDP образцов с гибридными и композиционными покрытиями с ингибитором и без него (**рис. 2.52а; табл. 2.10**) можно заключить, что лучшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы магния с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Плотность тока корро-

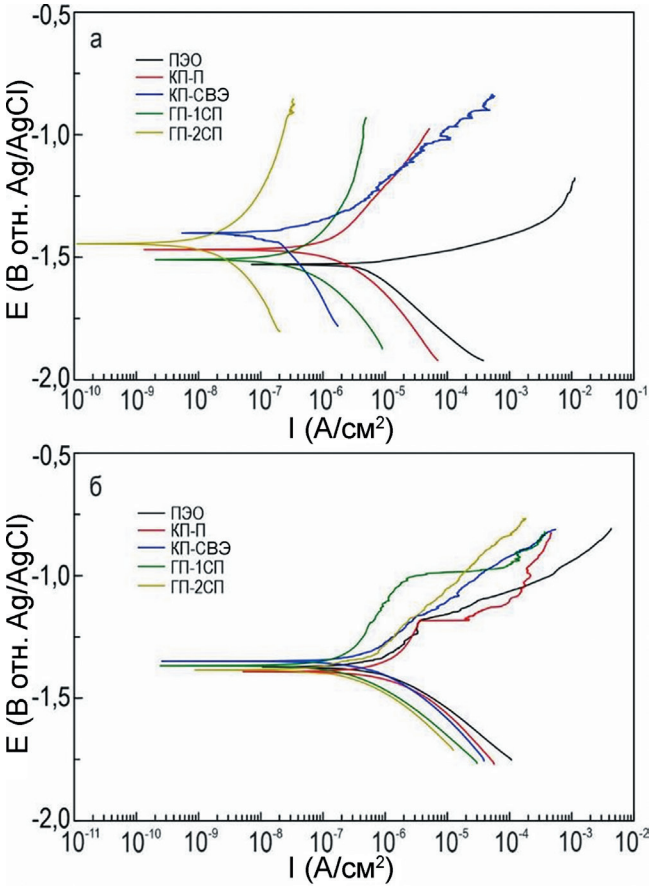


Рис. 2.52. Поляризационные кривые, полученные для образцов с различными типами покрытий, после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

зии I_C для таких покрытий была более чем на порядок ниже соответствующей величины для полимерсодержащего покрытия (без ингибитора) ($1{,}56 \cdot 10^{-7}$ А/см^2 для ГП-1СП и $1{,}70 \cdot 10^{-8}$ А/см^2 для ГП-2СП против $1{,}50 \cdot 10^{-6}$ А/см^2 для КП-П).

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному (24 ч) пребыванию в коррозионной среде. После длительного 24-часового взаимодействия материала с коррозионной средой наилучшие защитные характеристики также демонстрируют гибридные покрытия (рис. 2.52б; табл. 2.10). Так, величина плотности тока коррозии для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП ($2{,}7 \cdot 10^{-7}$ А/см^2) и ГП-2СП ($1{,}25 \cdot 10^{-7}$ А/см^2) была более чем на порядок ниже значения для образца с покрытием КП-П ($1{,}92 \cdot 10^{-6}$ А/см^2).

При проведении EIS-испытаний запись импедансных спектров проводилась в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду каждые 2 ч. Продолжительность испытаний составила 24 ч. Уровень защитных свойств

Таблица 2.10

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl в течение 1 ч (верхняя строка) и 24 ч

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А/см^2	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ПЭО	71,9	170,3	$2{,}37\cdot10^{-6}$	–1.48	$3{,}05\cdot10^{3}$	3 135
	326,4	175,9	$1{,}20\cdot10^{-6}$	–1,37	$4{,}15\cdot10^{4}$	2 319
КП–П	288,7	176,8	$1{,}50\cdot10^{-6}$	–1,47	$3{,}18\cdot10^{4}$	17 636
	649,1	216,7	$1{,}92\cdot10^{-6}$	–1,39	$3{,}68\cdot10^{4}$	8 940
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1{,}30\cdot10^{-7}$	–1,40	$1{,}69\cdot10^{5}$	34 747
	203,5	149,8	$4{,}60\cdot10^{-7}$	–1,35	$8{,}16\cdot10^{4}$	6 964
ГП-1СП	127,4	94,0	$1{,}56\cdot10^{-7}$	–1,51	$1{,}49\cdot10^{5}$	59 520
	195,5	151,6	$2{,}70\cdot10^{-7}$	–1,37	$1{,}13\cdot10^{5}$	11 347
ГП-2СП	197,0	210,5	$1{,}70\cdot10^{-8}$	–1,45	$2{,}60\cdot10^{6}$	104 620
	101,9	83,8	$1{,}25\cdot10^{-7}$	–1,39	$1{,}59\cdot10^{5}$	23 860

образцов с КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП на начальной стадии проведения долговременных испытаний показан в сравнении импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.53). Диаграммы зависимостей фазового угла от частоты для образцов с КП-СВЭ, КП-П и ГП-1СП характеризуются наличием двух выраженных временных констант (**рис. 2.53в**). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух *R–CPE*-цепочек (рис. 2.53). Использование элемента постоянного сдвига фаз *CPE* вместо идеальной емкости *C* обусловлено повышенной гетерогенностью поверхности исследуемых систем. Комбинация структурных элементов цепочки R_1–CPE_1 в случае КП-П и КП-СВЭ характеризует сопротивление (R_1) пористой части ПЭО-слоя, импрегнированной полимерной компонентой и ингибитором коррозии соответственно, а в случае ГП-1СП – ингибитор-полимерным раствором, а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элементы R_2–CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

При моделировании импедансных спектров для образца с ГП-2СП использование схемы с двумя *R–CPE*-цепочками применимо только к данным EIS, полученным в течение 1 ч выдержки в растворе NaCl. Дальнейшая выдержка образца характеризуется появлением третьей временной константы (**рис. 2.54**), что обусловливает использование эквивалентной схемы с тремя последовательно-параллельно соединенными *R–CPE*-цепочками (рис. 2.54). Для данного типа покрытий элемент R_1–CPE_1 характеризует резистивную составляющую верхнего слоя (включая сопротивление электролита в порах) – полимерной компоненты, осажденной на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия и частично запечатывающей микроконтейнеры с ингибитором, а также учитывает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2–CPE_2-цепочкой представлен малопористый подслой ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор коррозии, а R_3–CPE_3 используется для описания высокопористой части

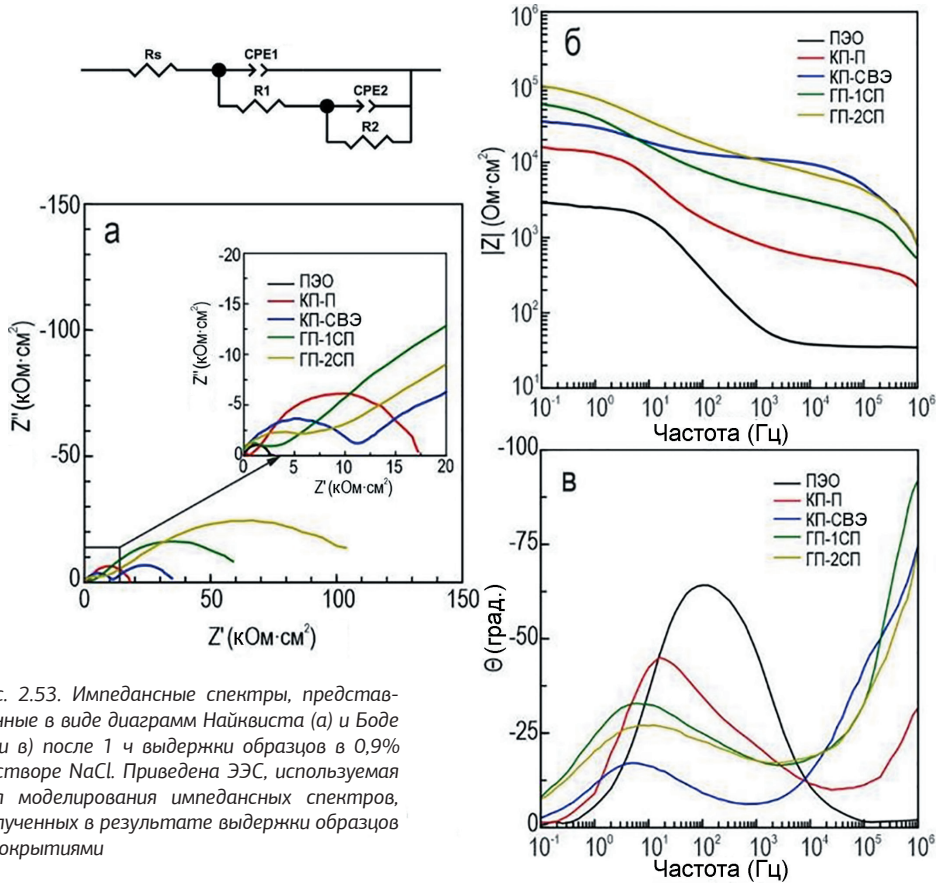


Рис. 2.53. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl. Приведена ЭЭС, используемая для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов с покрытиями

ПЭО-слоя, импрегнированной стеариновой кислотой. Появление на импедансных спектрах третьей временной константы может быть вызвано набуханием полимера в процессе выдержки образца в коррозионной среде, повышением вследствие этого сплошности верхнего слоя и дополнительным запечатыванием пористой части покрытия.

Эволюция расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 с различными типами покрытий в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия представлена в **таблицах 2.11, 2.12**. Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \to 0$) или емкости ($n \to 1$)) в процессе выдержки образца говорит о незначительном изменении конфигурации покрытия (морфологии, состава и свойств). В изменение параметра Q могут вносить свой вклад такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия вследствие его импрегнации ингибитором коррозии.

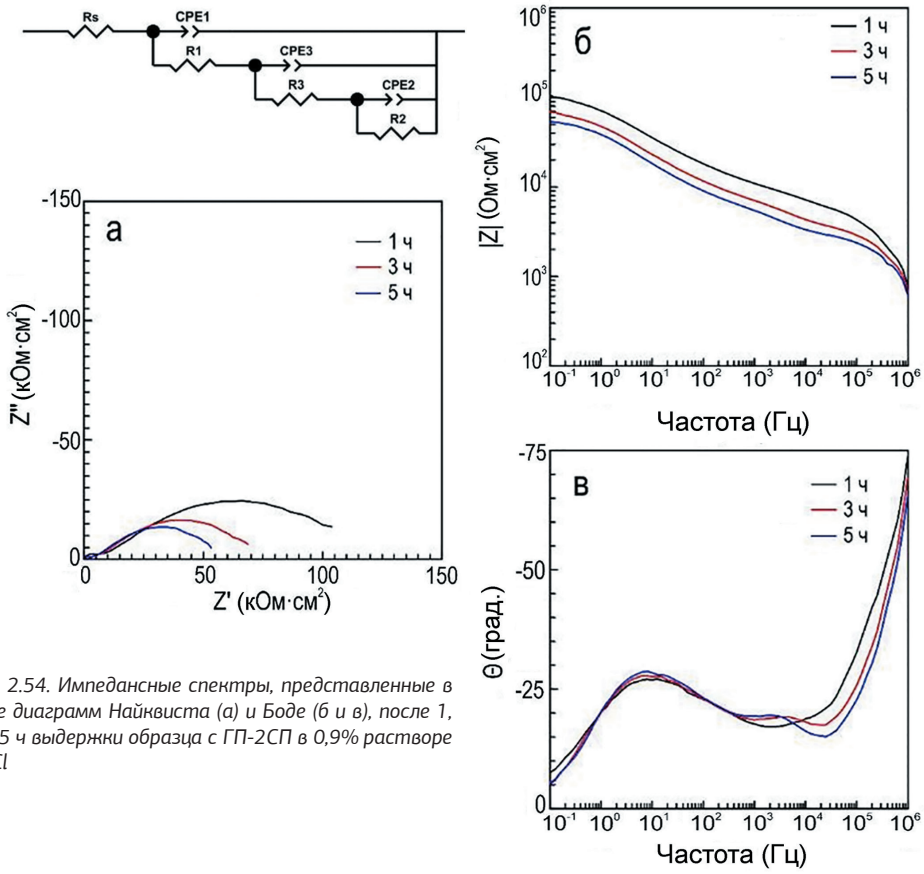


Рис. 2.54. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в), после 1, 3 и 5 ч выдержки образца с ГП-2СП в 0,9% растворе NaCl

Снижение данных параметров в процессе выдержки образцов в коррозионной среде обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Тем не менее покрытия с ГП-1СП и ГП-2СП демонстрируют высокие антикоррозионные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (таблицы 2.11, 2.12). Следует также отметить, что основной задачей защитных покрытий на поверхности биодеградируемого сплава магния, используемого для нужд имплантационной хирургии, является замедление, а не полное предотвращение протекания процесса коррозии. Задача создания такого покрытия решается в рамках настоящего исследования.

Существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП относительно соответствующего диаметра для КП-П (рис. 2.53, 2.54) после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Начальное значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, для образца с ГП-1СП (59 520 Ом·см^2) более чем в 3 раза больше величины $Z|_{f=0,1Гц}$ для образца с КП-П (17 636 Ом·см^2), а для образца с ГП-2СП его значение (104 620 Ом·см^2) более чем в 5 раз выше в сравнении с КП-П (табл. 2.10). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит

Таблица 2.11

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными типами покрытий при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ПЭО			
1	$8{,}31\cdot10^{-6}$	0,81	132,0	$1{,}23\cdot10^{-5}$	0,56	2 930
11	$1{,}35\cdot10^{-5}$	0,86	101,9	$1{,}31\cdot10^{-5}$	0,94	1 771
23	$9{,}63\cdot10^{-6}$	0,86	89,6	$2{,}28\cdot10^{-5}$	0,87	2 215
			КП-СВЭ			
1	$3{,}22\cdot10^{-9}$	0,81	10 489	$8{,}02\cdot10^{-6}$	0,56	27 153
11	$2{,}18\cdot10^{-9}$	0,88	1 301	$1{,}03\cdot10^{-5}$	0,63	9 583
23	$9{,}57\cdot10^{-9}$	0,82	566	$1{,}28\cdot10^{-5}$	0,69	6 778
			КП-П			
1	$2{,}35\cdot10^{-7}$	0,57	1 942	$9{,}08\cdot10^{-6}$	0,69	16 076
11	$1{,}01\cdot10^{-7}$	0,63	1 381	$1{,}08\cdot10^{-5}$	0,76	11 357
23	$4{,}67\cdot10^{-7}$	0,52	896,8	$1{,}21\cdot10^{-5}$	0,82	7 988
			ГП-1СП			
1	$6{,}36\cdot10^{-9}$	0,83	2 832	$5{,}26\cdot10^{-6}$	0,59	60 389
11	$4{,}11\cdot10^{-9}$	0,87	1 516	$1{,}08\cdot10^{-5}$	0,62	14 447
23	$1{,}17\cdot10^{-9}$	0,98	995	$1{,}10\cdot10^{-5}$	0,72	11 250

к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот, что указывает на хорошую совместимость данных компонент с матрицей покрытия, созданного методом плазменного электролитического оксидирования. Полученные результаты имеют большое значение для решения проблемы возможного разрушения базового ПЭО-слоя в результате химического взаимодействия с ингибирующим агентом при импрегнации. Подобный эффект отрицательного воздействия ингибитора коррозии (д/я: 2,5-пиридин дикарбоксилата) на защитные свойства ПЭО-покрытия был установлен в работе [370].

Таким образом, комплексное исследование различных защитных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевого сплава МА8 показало, что включение стеариновой кислоты в состав композиционных полимерсодержащих слоев (создаваемых на базе кальций-фосфатного ПЭО-покрытия) способствует существенному повышению коррозионной стойкости изучаемых образцов. Наилучшими защитными свойствами обладает образец с гибридным покрытием с нанесенными последовательно слоями ингибитора и полимера. Этот тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности токов коррозии (после 1 ч выдержки в NaCl $1{,}70\cdot10^{-8}$ А/см^2, после 24 ч выдержки – $1{,}25\cdot10^{-7}$ А/см^2) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 1 ч выдержки $2{,}60\cdot10^6$ Ом·см^2, после 24 ч – $1{,}59\cdot10^5$ Ом·см^2). Данные по изменению величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (табл. 2.10; **рис. 2.55**), подтверждают вывод о том, что образцы с ГП-2СП обладают наилучшими антикоррозионными свойствами и существенно снижают вероятность деградации сплава магния в исследуемой хлоридсодержащей среде. Данные электрохимической импедансной спектроскопии (таблицы 2.11, 2,12; рис. 2.55) согласуются с результатами PDP (табл. 2.10; рис. 2.52).

Таблица 2.12

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образца с ГП-2СП при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2	CPE_3		R_3, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2		Q_3, См·см$^{-2}$·с^n	n_3	
1	$9{,}26\cdot10^{-8}$	0,57	9335	$3{,}06\cdot10^{-6}$	0,55	107 210	–	–	–
3	$6{,}19\cdot10^{-8}$	0,60	3546	$3{,}71\cdot10^{-6}$	0,58	68 271	$9{,}92\cdot10^{-7}$	0,57	7031
5	$8{,}58\cdot10^{-8}$	0,58	2994	$3{,}88\cdot10^{-6}$	0,62	49 475	$1{,}49\cdot10^{-6}$	0,57	6828
7	$1{,}67\cdot10^{-9}$	0,86	2342	$4{,}61\cdot10^{-6}$	0,64	43 583	$1{,}19\cdot10^{-6}$	0,62	5636
9	$1{,}28\cdot10^{-9}$	0,89	2177	$5{,}29\cdot10^{-6}$	0,62	38 079	$1{,}30\cdot10^{-6}$	0,63	3883
11	$1{,}62\cdot10^{-9}$	0,87	2116	$6{,}63\cdot10^{-6}$	0,59	35 711	$8{,}55\cdot10^{-7}$	0,69	2608
13	$5{,}73\cdot10^{-9}$	0,79	2140	$5{,}36\cdot10^{-6}$	0,64	31 017	$2{,}10\cdot10^{-6}$	0,63	2983
15	$2{,}12\cdot10^{-9}$	0,86	1909	$5{,}68\cdot10^{-6}$	0,66	29 432	$1{,}79\cdot10^{-6}$	0,66	2346
17	$3{,}24\cdot10^{-9}$	0,83	1914	$4{,}22\cdot10^{-6}$	0,73	25 437	$2{,}90\cdot10^{-6}$	0,63	3048
19	$4{,}57\cdot10^{-9}$	0,81	1885	$4{,}48\cdot10^{-6}$	0,75	25 934	$2{,}75\cdot10^{-6}$	0,66	2671
21	$3{,}54\cdot10^{-9}$	0,83	1702	$4{,}79\cdot10^{-6}$	0,75	21 560	$3{,}01\cdot10^{-6}$	0,65	2283
23	$5{,}59\cdot10^{-9}$	0,80	1722	$4{,}82\cdot10^{-6}$	0,76	21 371	$2{,}83\cdot10^{-8}$	0,67	2101

Если сравнить наиболее коррозионностойкие гибридные покрытия, импрегнированные стеариновой кислотой и поликапролактоном (ГП-2СП) и обработанные 8-оксихинолином и ПКЛ (ГП-1ИД), то покрытие ГП-1ИД снижает плотность тока коррозии в 10 раз (табл. 2.5), а покрытие ГП-2СП – в 140 раз (табл. 2.10) относительно базового ПЭО-слоя. Из композиционных покрытий, содержащих только ингибитор, ПЭО-И уменьшает I_C в 4 раза, а КП-СВЭ – в 18 раз (в сравнении с базовым ПЭО-покрытием). Величина плотности тока коррозии в течение 24 ч выдержки для стеаратсодержащих покрытий была ниже в сравнении с покрытиями, содержащими 8-оксихинолин. Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте, после 22–24 ч выдержки в агрессивной среде, для образцов с композиционными и гибридными покрытиями, содержащими СК, были в два раза выше, чем для образцов, включающих 8HQ. Полученные данные указывают на более высокую эффективность покрытий, пропитанных СК.

Экспериментальные данные изменения электродного потенциала (OCP) во время выдержки образца в 0,9% растворе NaCl свидетельствуют об общей тенденции снижения значения данного параметра (**рис. 2.56**). Полученный результат обусловлен постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала. Тем не менее для ГП-2СП наблюдается наиболее равномерное снижение электродного потенциала, что указывает на более продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения (рис. 2.56).

Эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) была оценена на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических PDP-испытаний в соответствии с уравнением (1.6). Для КП-СВЭ *ЭИ* в начале эксперимента составляла 94,5 %, для ГП-1СП – 90,0 %, а для ГП-2СП – 98,9 %. После проведения долговременных испытаний в течение 24 ч эффективность ингибитора изменялась незначительно: для КП-СВЭ она составила 61,6 %, для ГП-1СП – 85,9, а для ГП-2СП – 93,4 %. Это указывает на высокую продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 0,9% растворе хлорида натрия.

Локальные электрохимические испытания. При исследовании на микроуровне коррозионного поведения образцов магниевого сплава с различными типами защитных покрытий использовались два режима съемки методами SVET/SIET: режим картирования в результате сканирования всей исследуемой поверхности образца и режим измерения локальных значений плотности тока и pH в фиксированной точке над образцом в области искусственно созданного дефекта.

В режиме картирования поверхности был изучен сплав магния с базовым ПЭО-слоем и КП-П для определения уровня антикоррозионной защиты образцов, достигаемого обработкой пористой части покрытия раствором поликапролактона. Режим измерения локальных значений в точке искусственно созданного дефекта был использован для определения влияния ингибитора, входящего в состав поверхностного слоя. Были исследованы образцы ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП, ГП-2СП.

Коррозионные свойства образцов на микро- и мезоуровне исследовали с применением локальных сканирующих электрохимических методов с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). Как было сказано выше, методы сканирующего ионоселективного зонда (SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (SVET) позволяют фиксировать, соответственно, локальные изменения концен-

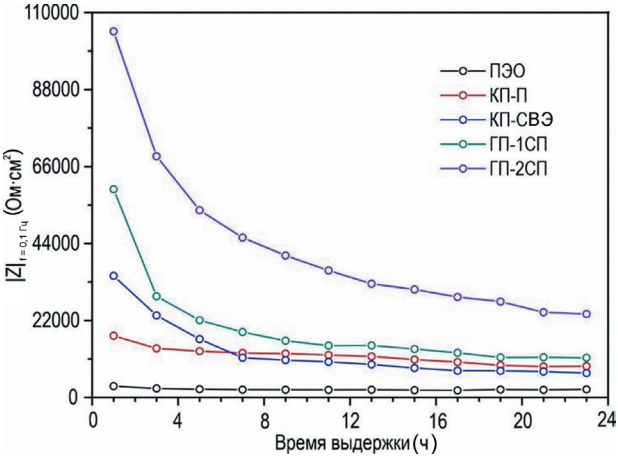


Рис. 2.55. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), от времени выдержки образца в 0,9% растворе NaCl

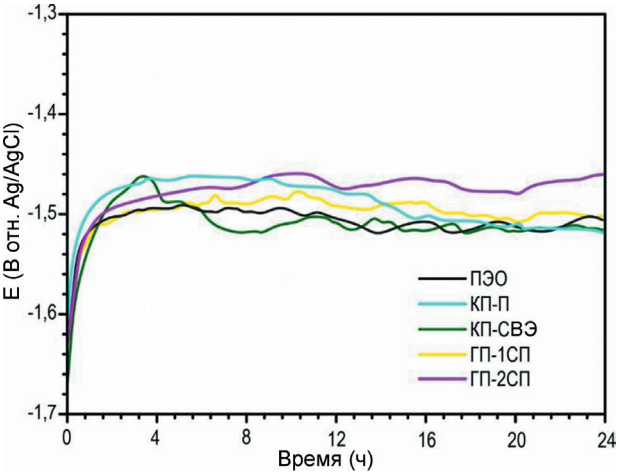


Рис. 2.56. Эволюция значений электродного потенциала исследуемых образцов с покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч

трации ионов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+ – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) и локальной плотности тока на границе раздела фаз твердое тело (рабочий электрод) / электролит. Полученные данные дают возможность оценить влияние микроструктуры и состава изучаемого материала на динамику развития процесса его коррозионной деградации. В данном эксперименте съемка образцов осуществлялась квазиодновременно в среде minimum essential medium (MEM) согласно методике, представленной в разделе 1.2.

SVET-измерения выполняли с использованием платиново-иридиевого зонда со сферическим наконечником (диаметр = 10 мкм), покрытым платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось *x*) и вертикальном (ось *z*) направлении. Результаты исследований интерпретировали с учетом направленной по вертикальной оси *z*-компоненты вибрации [126]. Калибровка SVET-зонда осуществлялась перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости MEM (2,5 мСм/см). Расстояние сканирующего электрода от поверхности исследуемого образца составляло 100 ± 5 мкм.

Для реализации метода SIET была использована мембрана, чувствительная к изменению концентрации ионов водорода (H^+). Для фиксации изменения локальных значений pH применялся микроэлектрод, состоящий из цилиндрического стеклянного капилляра и помещенной в него серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра (Ag/AgCl). Кончик капилляра (длина колонки 60–70 мкм) был заполнен ионоселективной мембраной Hydrogen ionophore II – cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США), остальное пространство капилляра заполнялось внутренним раствором (0,01 M KH_2PO_4 в 0,1 M KCl). Помимо установленных микроэлектродов SVET/SIET-система включает в себя внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Калибровка SIET-микроэлектрода осуществлялась в исследуемой среде с фиксированными значениями pH в соответствии с уравнением Нернста. Значение нернстовского угла наклона составило 57 ± 1 мВ/pH. При сканировании SIET-микроэлектрод был расположен на расстоянии 50 ± 5 мкм от исследуемой поверхности. Положение SVET-зонда относительно SIET-микроэлектрода характеризовалось значениями 50, 25 и 50 мкм по осям *x*, *y* и *z* соответственно, во избежание возможного перемешивания электролита и выхода из строя стеклянного SIET-электрода из-за разнонаправленных колебаний вибрирующего зонда. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET. Раствор обновлялся каждые 6 ч с целью пополнения компонентов МЕМ, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды.

Согласно экспериментальным данным, представленным в нашей работе [126], среда МЕМ является подходящей для проведения экспериментов методами SVET/SIET, несмотря на возможное осаждение органических компонентов раствора на поверхности SVET-зонда, а также изменение свойств ионоселективной мембраны в SIET-микроэлектроде (за счет включения компонентов среды МЕМ в состав мембраны).

Локальные электрохимические испытания в режиме картирования были использованы для оценки влияния сформированного полимерного слоя на повышение защитных свойств покрытия. Площадь сканирования для образцов с покрытиями ПЭО и КП-П без дефекта составила около 0,15 мм^2. Остальная поверхность была изолирована пчелиным воском для повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования. Время сканирования образцов составило 48 ч, количество шагов в пределах одного сканирования 41 × 41 (в плоскости *x* и *y* соответственно).

Оптические изображения области сканирования поверхности образцов с ПЭО и КП-П, а также карты изменения и распределения локальной плотности тока и значений pH представлены на **рис. 2.57**. Очевидно, что коррозионный процесс на поверхности данных образцов протекает по-разному.

Для сплава с ПЭО-покрытием локальный pH среды МЕМ спустя 1 ч выдержки образца в среде повышается с 7,3 (начальный pH среды) до 7,9, что является следствием протекания традиционных для коррозии магния электрохимических реакций, сопровождающихся подщелачиванием среды: анодной реакции растворения магния (1.8), основной катодной реакции выделения водорода из воды (1.7), второстепенной катодной реакции восстановления растворенного в воде кислорода (2.5), обобщенной реакции формирования продукта коррозии – гидроксида магния (1.10).

$$O_{2(газ)} + 2H_2O_{(ж)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(вод)} \qquad (2.5)$$

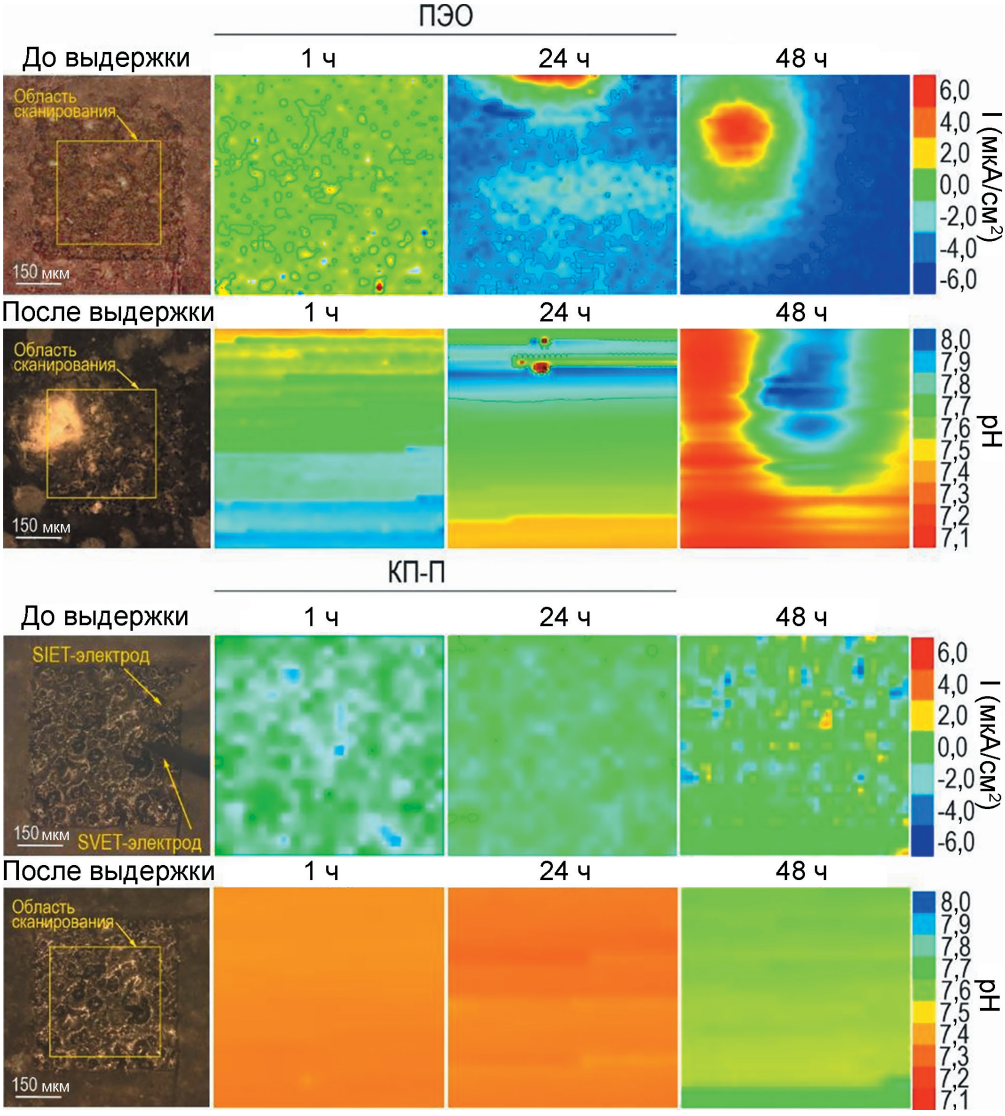


Рис. 2.57. Оптические изображения и карты распределения локальных значений плотности токов и pH на поверхности образцов с покрытиями ПЭО и КП-П, полученные до и в процессе выдержки разной длительности в среде МЕМ

Тем не менее, в отличие от коррозии магниевых сплавов без покрытия в растворах NaCl, когда pH за несколько минут достигает значения 10,6, в данном случае значительного повышения локального pH не происходит. Это объясняется совокупностью факторов, включающих: присутствие защитного покрытия, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке сплава; особенность коррозии магния в среде МЕМ, когда за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, $H_2PO_4^-$/

HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}/HCO_3^- формируется магний-карбонат-замещенный гидроксиапатит (2.6) и образующиеся по реакциям (1.7, 2.5) гидроксид-ионы расходуются на формирование данного кальций-фосфатного соединения [24,371]; буферность среды МЕМ.

$$mMg^{2+} + nCa^{2+} + xH_2PO_4^-/HPO_4^{2-} + yHCO_3^- + zOH^- \rightarrow Mg_mCa_n(PO_4)_x(CO_3)_y(OH)_x \downarrow \quad (2.6)$$

Метод SVET фиксирует низкую электрохимическую активность для образца с ПЭО-слоем спустя 1 ч выдержки, что связано с меньшей чувствительностью данного метода в сравнении с технологией SIET, а также отсутствием интенсивных коррозионных процессов, протекающих на поверхности образца в момент проведения эксперимента.

Более значительная активация процесса коррозии на данном образце зафиксирована спустя 24 ч выдержки в среде МЕМ. Методом SVET была зарегистрирована локальная анодная зона (зона с положительными значениями плотности тока) в верхней части исследуемой области. Методом SIET в этой части образца было зафиксировано локальное повышение pH (синяя область) вокруг точечных участков с меньшим значением водородного показателя (красные участки), связанных с реакцией гидролиза (1.9). Данные участки, вероятнее всего, обусловлены пористой структурой ПЭО-покрытия, способствующей проникновению агрессивной среды к подложке материала, и являются показателем зарождения питтинга в защитном слое.

Через 48 ч выдержки образца в среде МЕМ формируется хорошо регистрируемая методом SVET анодная зона, в которой, по данным метода SIET, за счет интенсификации параллельно протекающих реакций (1.7, 1.8, 2.5) повышается значение локального pH. Оптическое изображение поверхности образца после 48 ч выдержки подтверждает образование питтинга в области электрохимической активности, установленной методами SVET и SIET. Нарушение механической целостности защитного слоя вызывает интенсификацию коррозионных процессов. Следует отметить, что базовое ПЭО-покрытие в данном случае выполняет функцию биодеградируемого и не должно полностью изолировать имплантат от внешней среды. Тем не менее дополнительная защита должна быть создана для контроля процесса деградации материала.

Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием (КП-П) за счет формирования дополнительного слоя ПКЛ интенсивная электрохимическая активность в течение эксперимента отсутствует. Это подтверждается низкими значениями локальной плотности тока и соответствием значения локального pH значению водородного показателя экспериментальной среды, а также отсутствием выраженных анодных и катодных зон в пределах исследуемой поверхности. Максимальные значения плотности тока в анодной зоне снижаются с 6 (для образца с базовым ПЭО-слоем) до 0,6 мкА/см^2, величина локального pH не превышает 7,4 в процессе 48 ч выдержки образца в среде МЕМ. На оптическом изображении исследуемой области после завершения эксперимента не обнаруживается видимых изменений на поверхности материала, являющихся следствием коррозионной деградации (рис. 2.57, образец КП-П после выдержки). Внешний вид покрытия практически не отличается от начального – до выдержки образца, что в совокупности с данными низкой электрохимической активности указывает на высокие барьерные свойства сформированного защитного слоя.

Режим измерения локальных электрохимических параметров в фиксированной точке поверхности. Учитывая длительность проведения эксперимента – 48 ч (опреде-

ленную по факту разрушения базового ПЭО-покрытия) и практическое отсутствие коррозионного разрушения материала на образцах с КП-П, на поверхности исследуемых образцов с покрытиями был сформирован искусственный дефект – для ускорения процесса коррозии и определения влияния ингибитора, входящего в состав поверхностного слоя. Такой эксперимент позволяет наиболее детально установить защитные свойства исследуемых покрытий, в особенности эффект самозалечивания.

Искусственно созданный поверхностный дефект формировали с использованием скретч-тестера Revetest Scratch Tester с алмазным конусным индентором Роквелла (угол при вершине 120°, радиус скругления наконечника 200 мкм), с приложением постоянной нагрузки, равной 30 Н, до момента процарапывания покрытия до металла. Общая длина царапины составила 1 мм, при этом длина участка поверхности без покрытия не превышала 200 мкм.

Для более точного установления влияния ингибитора на подавление коррозии и определения вклада стеариновой кислоты в процесс самозалечивания предложена новая методика съемки локальных значения плотности тока и pH – в точке непосредственно над поверхностью образца в области искусственно созданного дефекта. Данная методика за счет минимизации активной площади поверхности позволяет установить в деталях изменение электрохимических параметров, отвечающих за эволюцию процесса коррозии и, таким образом, более точно определить стадийность, кинетику и механизм коррозионного разрушения образца, а также установить эффект самозалечивания сформированного покрытия. Путем непрерывной, потоковой съемки в фиксированной точке локального гетерогенного пространства можно определить вклад ингибитора в реализацию функции активной защиты от коррозии материала при формировании дефекта в покрытии. Более того, при толщине сформированного ПЭО-покрытия (90 ± 10 мкм) и толщине покрытия, содержащего дополнительный слой поликапролактона на поверхности (120 ± 5 мкм), реальное расстояние между микроэлектродами SVET/SIET и активной частью образца (подложки сплава) таково, что данные технологии могут не в полной мере улавливать изменение электрохимической активности на микроуровне. И тогда полученные экспериментальные результаты не отразят интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности изучаемого материала с защитным покрытием. Режим же съемки локальной активности материала в фиксированной точке поверхности (в зоне дефекта) позволяет максимально приблизиться к поверхности сплава и получить более реальную картину коррозионной деградации образца. Следует отметить, что подобная методика съемки электрохимических характеристик материала в точке локальными сканирующими методами SVET/SIET не встречалась нам в литературе по теме исследования и представлена в нашей работе [88] впервые.

Оптические изображения участков сканирования в точке поверхности и соответствующие статистически обработанные экспериментальные данные по SVET- и SIET-измерениям для образцов с различными типами защитного слоя с искусственно созданным дефектом приведены на рисунках **2.58, 2.59**.

Результаты изучения локальной коррозии образца с ПЭО-покрытием без ингибитора выявляют его низкую электрохимическую активность в первые 12 ч выдержки. Этот эффект на начальном этапе взаимодействия сплава с коррозионной средой обусловлен формированием оксидно-гидроксидной пленки магния в пределах сформированного дефекта. На данном временном интервале также происходит образование кальций-фосфатного

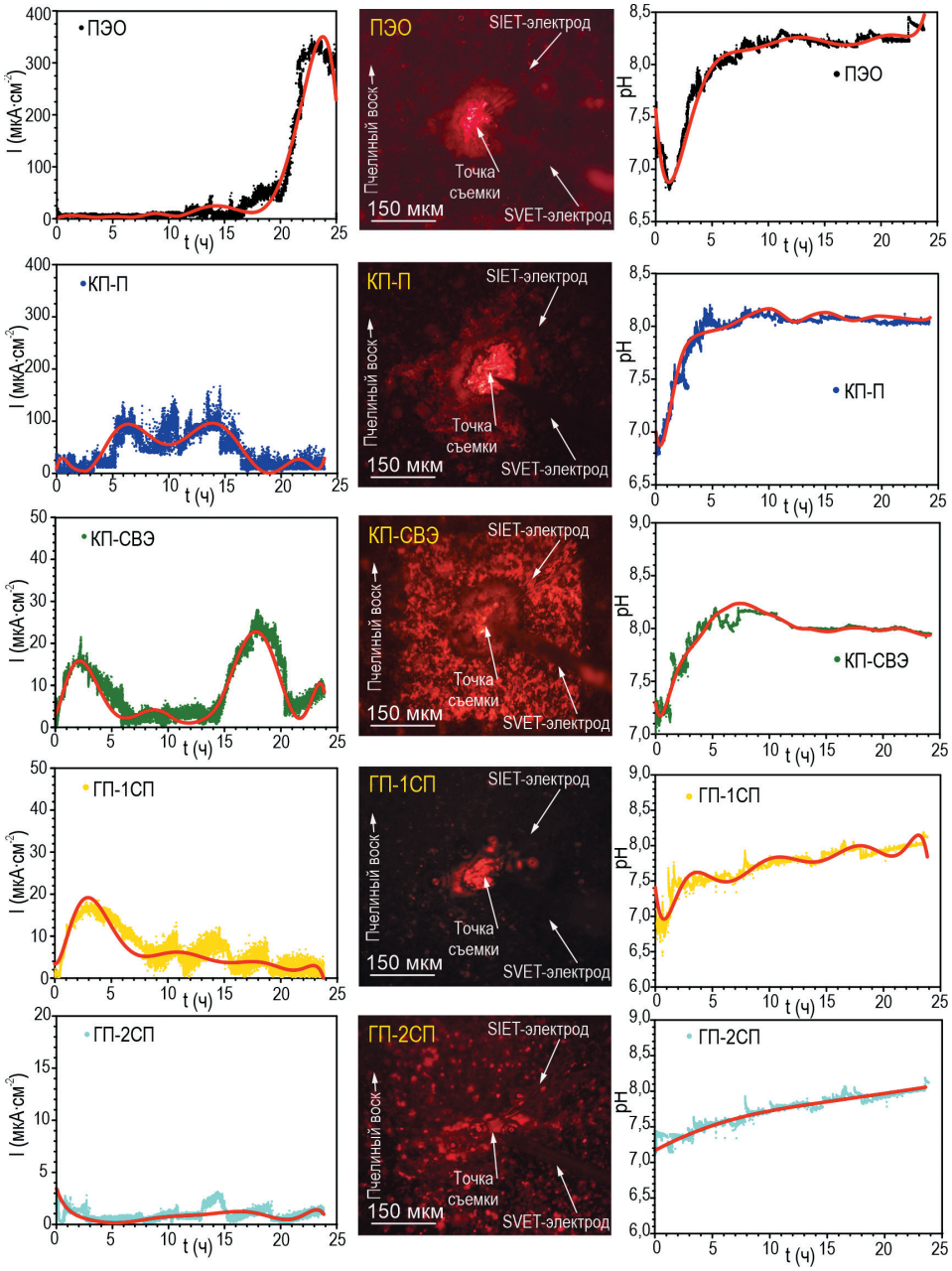


Рис. 2.58. Оптические изображения исследуемой области (полученные в первый час проведения эксперимента) и графики изменения локальных значений плотности тока и pH в процессе выдержки образцов с искусственно созданным дефектом в среде МЕМ в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью). Сплошная линия без осцилляций – линия тренда

слоя продуктов коррозии, осаждение органических компонентов МЕМ и продуктов разрушения ПЭО-покрытия. Сформированные слои временно снижают электрохимическую активность материала, а затем эта поверхностная пленка разрушается, и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается существенным снижением величины pH в первые 5 ч выдержки образца (реакция 2.6) и резким и существенным повышением величины плотности локального тока (*I*) и значений локального pH с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рис. 2.58, 2.59).

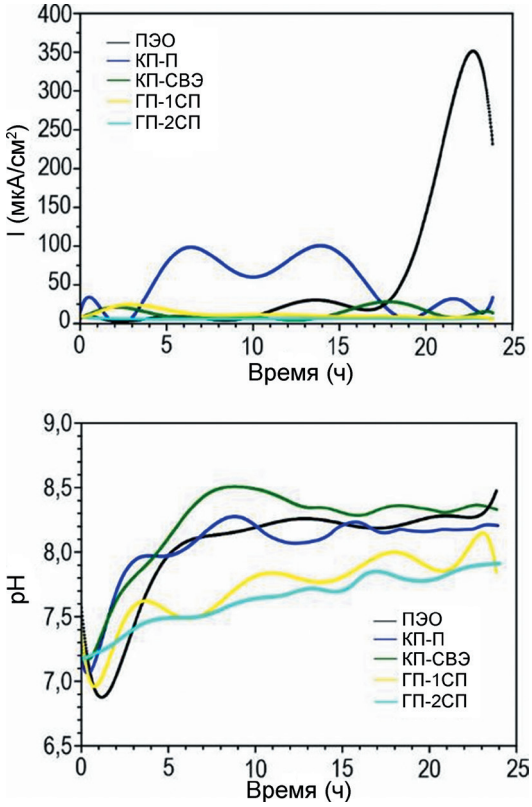


Рис. 2.59. Линии тренда, отражающие динамику изменения локальных значений плотности тока и pH для исследуемых образцов в процессе выдержки в растворе МЕМ

Активность образца с КП-П характеризуется более ранним повышением значений *I* и менее выраженным снижением величины pH на начальном (первые 15 ч) этапе выдержки в МЕМ (рис. 2.58, 2.59). Несмотря на импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой, в случае формирования дефекта на поверхности защитного слоя коррозионная картина в начале процесса близка к тенденции его протекания для образца с базовым ПЭО-слоем. Это объясняется тем, что защитные свойства области дефекта в покрытии КП-П (как и в случае образца с базовым ПЭО-слоем) ограничиваются формированием пленки оксида/гидроксида магния, малостабильной и быстро разрушающейся, и более коррозионно-устойчивого слоя гидроксиапатитоподобных продуктов. Тем не менее есть различие в кинетике развития процесса коррозии для образцов с ПЭО и КП-П, оно обусловлено гетерогенностью структуры магниевого сплава, неоднородным распределением локальных катодных и анодных участков на поверхности. После 5 ч пребывания образца в растворе наблюдается частичная деградация поверхностной пленки, что ведет к последующей активации эмиссии ионов магния (из подложки в раствор), разрушению близлежащего ПЭО-слоя и высвобождению дополнительных ионов кальция и фосфора (входящих в состав покрытия) (рис. 2.58, 2.59). Увеличение концентрации данных ионов в растворе способствует более быстрому формированию слоя Ca–P-продуктов коррозии, снижающего электрохимическую активность материала в точке проведения эксперимента. Отметим, что на графике изменения локальной плотности тока в диапазоне 5–15 ч наблюдается волнообразная тенденция изменения данного параметра, сопровождающаяся небольшим снижением локального

pH в этом временном отрезке (рис. 2.59), что подтверждает реализацию процесса формирования защитного слоя, содержащего магний-карбонат-замещенный гидроксиапатит (реакция 2.6).

Образцы с введенным в состав покрытий ингибитором коррозии обнаруживают существенное повышение коррозионной стойкости. Так, для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП величина плотности локального тока в области дефекта поверхности не превышает, соответственно, 29 и 20 мкА/см^2, что существенно меньше максимальных значений данного параметра для образцов с ПЭО (350 мкА/см^2) и КП-П (170 мкА/см^2) (рис. 2.58). Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых поверхностных слоев характеризуется образец с ГП-2СП (рис. 2.58, 2.59). Это подтверждается низким значением максимальной локальной плотности тока (не выше 4 мкА/см^2) и наиболее стабильным значением pH, увеличивающимся равномерно по мере выдержки образца в среде МЕМ. Следует также отметить, что динамика изменения значений *I* и pH описывается волнообразной линией тренда, характеризующей стадии их последовательного роста и снижения. Это свидетельство проявления ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Экспериментальные данные подтверждены результатами исследования образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде МЕМ: уровень защитных свойств сформированных поверхностных слоев согласуется с локальным коррозионным поведением, установленным методами SVET и SIET на микроуровне.

Таким образом, полученные результаты дают основание думать, что для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями анализ локального электрохимического поведения целесообразно проводить в пределах сформированного поверхностного дефекта. Данная методика позволяет установить механизм коррозионного поведения образцов с различными типами антикоррозионных покрытий на микроуровне.

Анализ электрохимических испытаний дает представление о коррозионном поведении материала в определенный момент времени и не всегда информирует об изменении скорости коррозии.

Чтобы определить скорость коррозии и степень деградации материала в процессе длительного воздействия агрессивной среды, далее изучали поведение образцов в коррозионно-активной среде МЕМ в течение 7 сут.

Скорость коррозионной деградации образцов

Метод гравиметрии. Скорость коррозионной деградации магниевого сплава с покрытием определяли гравиметрическим методом путем погружения опытных образцов (4 шт. общей площадью 28 см^2) в раствор МЕМ (500 мл) с последующей выдержкой в течение 7 сут при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Потерю массы на единицу площади поверхности вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п. 2.1.1).

После 7 сут выдержки образцов в среде МЕМ наиболее существенная потеря массы отмечена для образцов КП-П и КП-СВЭ, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДС-анализа, представленными далее. Для сплавов магния с КП-П она составила 5,30 ± 0,40 % от первоначальной, для КП-СВЭ – 6,70 ± 0,30, а для образцов с ПЭО-покрытием (для сравнения) – 8,43 ± 0,60 %. Гибридные покрытия, полученные комбинированием вышеуказанных способов обработки ПЭО-слоя раствором поликапролакто-

на и стеариновой кислоты, особенно ГП-2СП, демонстрируют существенно большую антикоррозионную устойчивость и более высокую стабильность и целостность защитного слоя. Это подтверждается как результатами СЭМ–ЭДС-анализа исследуемых поверхностных слоев, так и полученными расчетными данными гравиметрических испытаний. Потеря массы для ГП-1СП составила 1,96 ± 0,60 %, что более чем в 4 раза ниже данного параметра для ПЭО-покрытия и более чем в 2 и 3 раза ниже потери массы для образцов с КП-П и КП-СВЭ соответственно. А для покрытия ГП-2СП этот параметр равен 1,46 ± 0,40 %, т.е. в 1,3 раза меньше, чем для ГП-1СП, и более чем в 5 раз меньше, чем для ПЭО-покрытия (**рис. 2.60**).

В результате пересчета потери массы образца на единицу площади поверхности вследствие выдержки его в среде МЕМ в течение 7 сут была определена скорость деградации образцов. На диаграмме рис. 2.60 приведены значения скорости деградации в мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$, а также, учитывая рекомендации [6], – в мм/год. Анализ экспериментальных результатов наглядно демонстрирует снижение скорости деградации в линейке образцов (мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$ / мм/год):

ПЭО	КП-СВЭ	КП-П	ГП-1СП	ГП-2СП
1,08 ± 0,10 / 2,27 ± 0,22	0,92 ± 0,05 / 1,94 ± 0,09	0,66 ± 0,04 / 1,39 ± 0,09	0,30 ± 0,09 / 0,63 ± 0,19	0,21 ± 0,05 / 0,45 ± 0,11

Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает покрытие, импрегнированное ингибитором и полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). Для образца с гибридным покрытием ГП-2СП скорость коррозионной деградации в 5 раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. В результате проведенных исследований установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биодеградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала.

Была проведена также сравнительная оценка коррозионной стойкости покрытий, сформированных методом ПЭО на поверхности сплавов систем Mg–Mn–Ce и Mg–Ca. Для образцов из магниево-кальциевого сплава с базовым ПЭО-слоем величина потери массы близка к величине ее для образца системы Mg–Mn–Ce: 8,53 ± 0,63 и 8,43 ± 0,60 % соответственно. Скорость коррозии такого материала составила 0,81 ± 0,08 мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$, или 1,71 ± 0,16 мм/год. Полученные результаты указывают на примерно равный уровень антикоррозионной защиты, создаваемой ПЭО-слоем на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам, что предопределяет близкие тенденции в направлении поиска способов увеличения стойкости данных сплавов с полимер-ингибиторсодержащими покрытиями на поверхности в агрессивной среде.

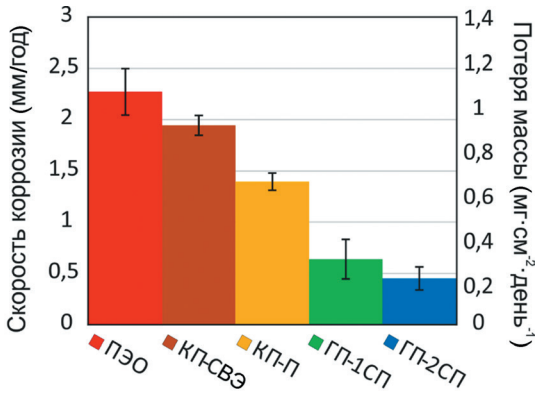


Рис. 2.60. Диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы для образцов с исследуемыми типами покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Морфология и распределение элементов по толщине исследуемых покрытий до и после 7 сут выдержки в среде МЕМ были установлены методом СЭМ–ЭДС-анализа с использованием прибора Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80. Для этого были подготовлены металлографические шлифы образцов путем заливки образцов эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) и дальнейшей механической обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Шлифовка осуществлялась шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600), а полировка – с помощью полировальных сукон последовательно на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Исходя из данных энергодисперсионного анализа, в составе ПЭО-слоя присутствуют соединения кальция, фосфора, магния и кислорода, являющиеся биологически значимыми микроэлементами. Они образуются в процессе ПЭО. Согласно данным рентгенофазового анализа образцов КП-П и КП-СВЭ (рис. 2.46), это оксид магния MgO, силикат натрия-кальция Na_2MgSiO_4, а также кальций-фосфатные соединения, включающие гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

СЭМ–ЭДС-анализ образцов до и после 7 сут выдержки в среде МЕМ указывает на более интенсивное протекание коррозионного процесса на сплаве с базовым ПЭО-покрытием (**рис. 2.61**) и покрытием, импрегнированным стеариновой кислотой в водно-этанольном растворе (КП-СВЭ, **рис. 2.62А**). Для данных образцов наблюдается частичная деградация поверхностного слоя вследствие длительного пребывания образцов в среде МЕМ.

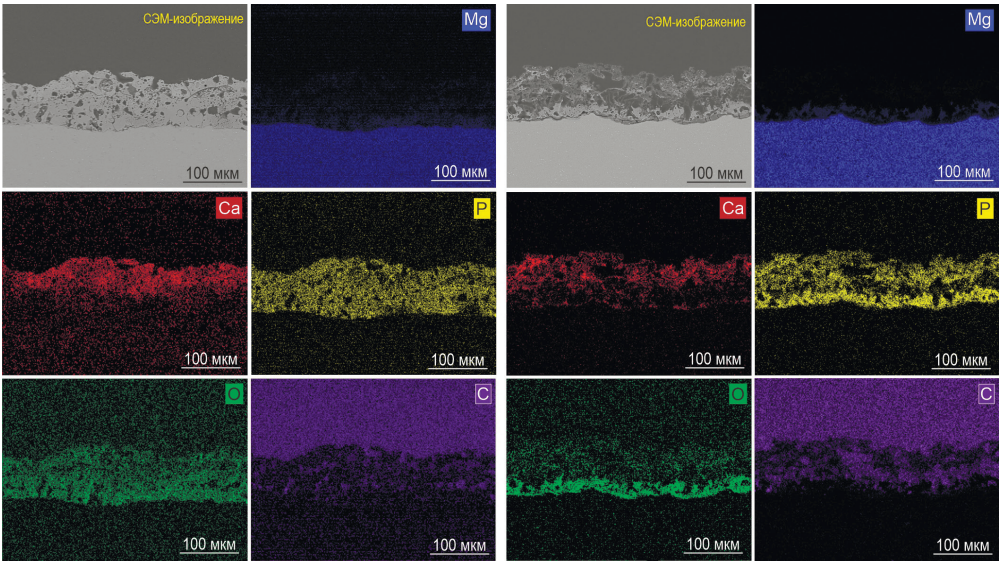


Рис. 2.61. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием до (левая часть) и после (правая) выдержки в среде МЕМ

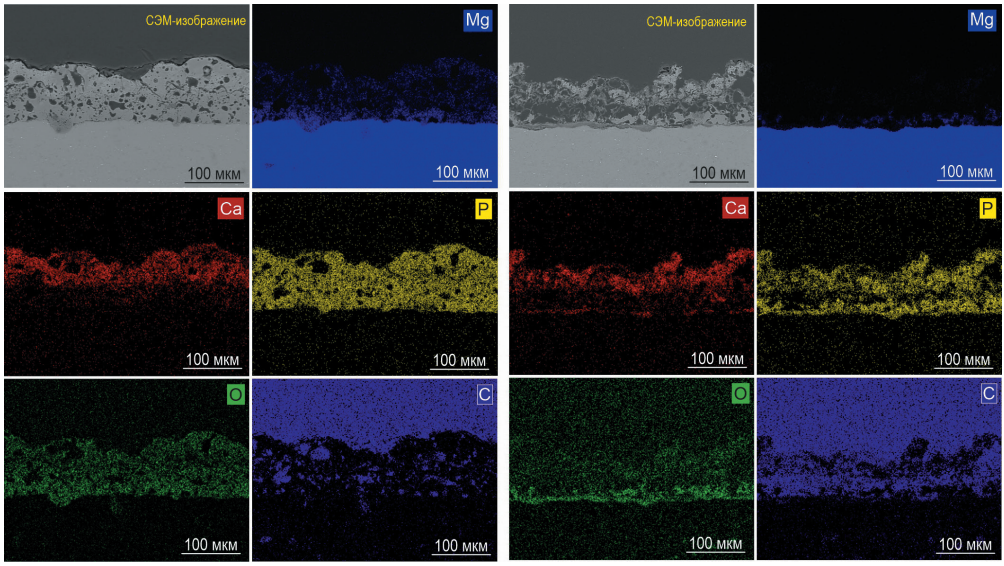
Для образцов, обработанных поликапролактоном (КП-П, ГП-1СП, ГП-2СП), деструкция защитного слоя не была зафиксирована (рис. 2.62 Б–Г). Морфология и интенсивность распределения элементов для данных образцов остается на уровне близком к первоначальному – до выдержки в агрессивной среде. Исходя из этого, можно сделать вывод о высокой заполняемости пор поверхностного слоя полимерным компонентом, который служит дополнительным барьерным слоем против внешнего воздействия хлоридсодержащей среды. Этот слой существенно снижает вероятность проникновения агрессивной разрушающей среды к материалу подложки и, как следствие, замедляет скорость коррозионной деградации. На рис. 2.62 В, Г можно видеть, что в результате импрегнации пористой части ПЭО-слоя полимером ингибитор коррозии надежно удерживается в порах и, в отличие от образца КП-СВЭ, начинает высвобождаться только после разрушения слоя ПКЛ и оксидной матрицы. Такая комплексная обработка, согласно данным традиционных электрохимических и локальных сканирующих электрохимических методов, приводит к повышению уровня защитных свойств сплава, а также обеспечивает более продолжительное активное подавление коррозионного процесса.

Таким образом, на базе комплексного анализа коррозионного поведения образцов биорезорбируемого магниевого сплава МА8 с защитными покрытиями в условиях *in vitro* был оптимизирован способ формирования композиционного слоя. Экспериментальные данные показали преимущества метода последовательного нанесения слоев с ингибитором и полимером.

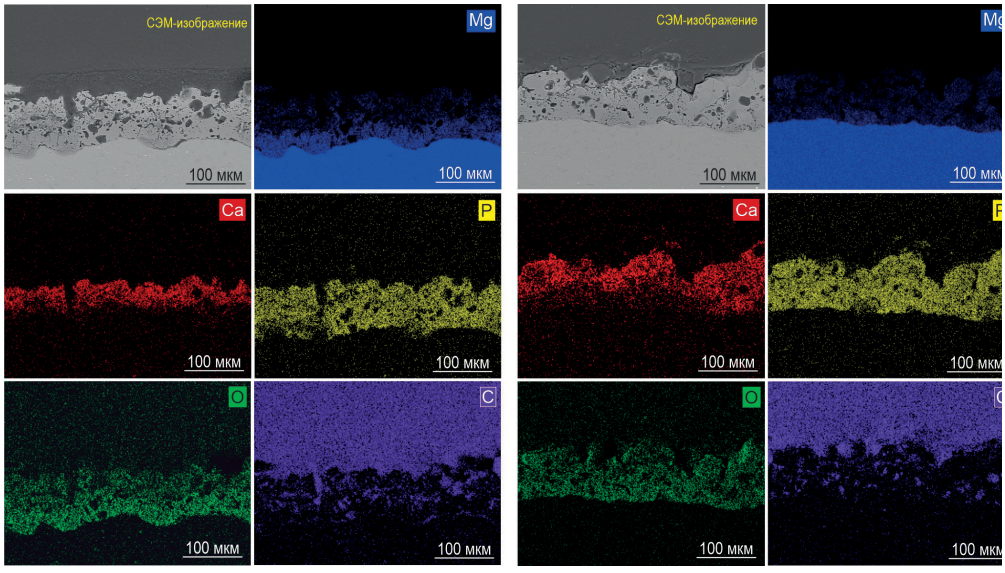
2.6.3 Церийсодержащие защитные слои

Как было сказано выше, придание поверхности защитного покрытия таких свойств, как самозалечивание, путем использования веществ, подавляющих электрохимическую активность материала, позволяет существенно пролонгировать активную коррозионную защиту материала подложки. Мы рассмотрели применение с этой целью 8-оксихинолина и стеариновой кислоты. В качестве ингибитора в составе защитных покрытий в различных научных коллективах применяют также соединения церия. Соединения Ce^{3+} обеспечивают высокий уровень коррозионной защиты благодаря осаждению пленок оксида церия [372]. В работе [373] формировали гидрофобные поверхностные пленки на основе стеарата церия методом электроосаждения на поверхность алюминиевого сплава 1060. Авторы сообщают о положительном влиянии таких ингибиторсодержащих покрытий на уровень коррозионной стойкости исследуемого материала. Снижение величины плотности тока коррозии и увеличение поляризационного сопротивления составило 4–5 порядков (в зависимости от типа покрытия) в сравнении с материалом без покрытия. Эффективность действия ингибитора для всех типов исследуемых покрытий превысила 99 % [373]. В работе [374] представлен способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 при помощи композиционных покрытий с нитратом церия и полиакриламидом, полученных на базе ПЭО-слоев. Сообщается, что результаты испытаний в камере соляного тумана образцов с предварительно нанесенным дефектом подтвердили способность покрытий к самозалечиванию. Авторами [375] описан способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 с помощью церийсодержащих слоистых двойных

А КП-СВЭ


СЭМ-изображение
Mg
Ca
P
O
C
100 мкм

Б КП-П


СЭМ-изображение
Mg
Ca
P
O
C
100 мкм

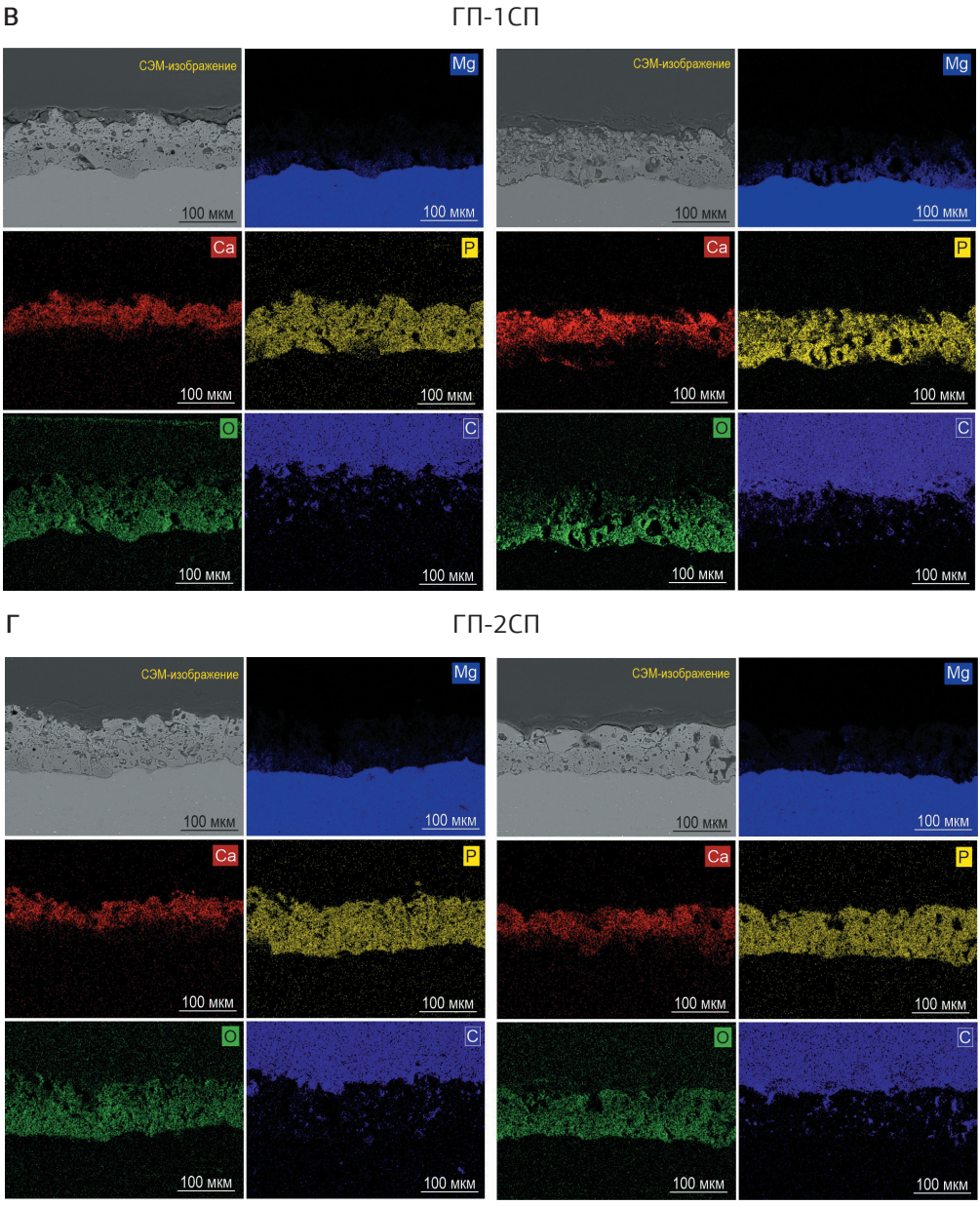


Рис. 2.62. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (левая часть) и после (правая) 7 сут выдержки в среде МЕМ

гидроксидов. В результате модификации магниевого сплава плотность тока коррозии снизилась на 1–3 порядка в зависимости от типа покрытий. Широкое распространение получил синтез ингибиторсодержащих полимерных микрокапсул. В результате изучения влияния размера полимерных микрокапсул, содержащих нитрат церия, на коррозионные свойства стали установлено, что осаждение на поверхности стали церийсодержащих микрокапсул в целом оказывает положительное влияние на коррозионные свойства материала, а микрокапсулы диаметром 7–8 мкм демонстрируют наилучшую эффективность в предотвращении коррозии стальных изделий [372].

В данном разделе речь пойдет о формировании новых биосовместимых поверхностных слоев, содержащих нитрат церия, на базе биорезорбируемого гидроксиапатитсодержащего ПЭО-покрытия. Для обеспечения пролонгированного действия активной коррозионной защиты модифицированный ингибитором ПЭО-слой дополнительно обрабатывался биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном для запечатывания пор гетерооксидного покрытия. Подобные исследования в литературе нам неизвестны.

Исследования проводили на прямоугольных пластинах из магниевого сплава МА8 с размерами 15 × 20 × 1,5 мм. Поверхность образцов с целью обеспечения одинакового состояния и удаления дефектов обрабатывали механическим шлифованием с использованием карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до Р1000 (размер зерна абразива – 14–20 мкм). Далее образцы были промыты визопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу. По той же методике подготовили для исследования и образцы магний-кальциевого сплава Mg–0,8Ca тех же размеров.

Защитные покрытия формировали с использованием установки плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), состоящей из тиристорного реверсивного источника тока, управляемого компьютером. Оксидирование выполняли в водном ГФ-растворе (глицерофосфат кальция $C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л, фторид натрия NaF, 5 г/л, и метасиликат натрия Na_2SiO_3, 7 г/л) по методике, представленной в разделе 1.2.

Для повышения уровня защитных свойств сформированного гетерооксидного слоя в состав покрытия вводили ингибитор коррозии – нитрат церия. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в деионизированной воде в концентрации 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании. Водородный показатель полученного раствора доводили до нейтральных значений (7,0–7,3). С целью обеспечения наилучшего проникновения ингибирующего агента в поры ПЭО-покрытия первичная обработка осуществлялась при использовании аппарата вакуумной импрегнации Epovac (Struers, Дания). Дальнейший процесс обработки проводили при выдержке образцов в растворе ингибитора в течение 60 мин при постоянном перемешивании без вакуумирования. Образцы были плавно извлечены из раствора и высушены при $t = 40$ ºС.

Запечатывание ингибиторсодержащих микроконтейнеров осуществлялось путем погружения образцов в раствор поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане. Для удаления воздуха, содержащегося в порах ПЭО-слоя, импрегнированного ингибитором, и наиболее полного заполнения покрытия полимерным материалом эту процедуру проводили в вакууме. В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана, для исключения кипения растворителя, давление в камере поддерживалось около 10–20 кПа в течение 5–10 с. Затем образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу в течение 42 ч при температуре 40 °С до полного испарения растворителя. Полимер наносился двукратно.

Таким способом были подготовлены образцы, подвергнутые следующим видам обработки.

ПЭО	Образец с базовым покрытием, полученным методом плазменного электролитического оксидирования в ГФ-электролите
КП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия
КП-П	Обработка ПЭО-образца в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
ГП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном, растворенным в дихлорметане

Химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Морфология полученных покрытий и распределение элементов по поверхности и толщине образца были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для этого были подготовлены металлографические шлифы путем заливки эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) исследуемых образцов и механической обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Шлифовка осуществлялась с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600). Полировка включала поэтапную обработку с помощью полировальных сукон на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Анализ состава и распределения элементов по поверхности и по толщине изготовленных образцов выявляет в составе образца с ПЭО-покрытием наличие магния, кислорода, кальция и фосфора (**рис. 2.63**), являющихся элементами, входящими в состав человеческой кости, а в составе композиционных и гибридных образцов, содержащих ингибитор коррозии, – наличие церийсодержащих соединений в порах и на поверхности базового ПЭО-слоя (**рис. 2.64–2.66**).

Рентгенофазовый анализ состава образцов магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием, обработанным нитратом церия в концентрации 0,1 М (КП-НЦ01), выполнен с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β-излучении. Снятие спектра проводили в диапазоне $2\theta = (4–90)°$ с шагом 0,01° при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Полученная дифрактограмма (**рис. 2.67**) показывает в составе композиционного слоя наличие периклаза (MgO), форстерита (Mg_2SiO_3), стехиометрического гидроксиапатита ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), а также смешанного соединения – фосфата натрия–магния ($Na_2Mg(PO_3)_4$), образованных в результате плазменного электролитического оксидирования. Зафиксировано также присутствие Mg, связанное с проникновением рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. Выявлен оксид церия Ce_7O_{12}, образованный в результате частичного окисления церия (III) в процессе сушки образца в сушильном шкафу или вследствие протекания возможных окислительно-восстанови-

тельных реакций в процессе выдержки образца магния в водном растворе ингибитора (за счет присутствия растворенного кислорода в растворе).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для установления точного химического состава поверхностного слоя образца. Измерения проводили на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось немонохроматическое излучение Al*K*α с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена Ar^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления удален слой, равный 5–10 нм.

Методом РФЭС исследовали образцы с композиционным покрытием, содержащим наибольшее количество импрегнированного в состав покрытия ингибитора (КП-НЦ01) (**рис. 2.68; табл. 2.13**). Для данного образца до травления установлено наличие церия в степени окисления Ce^{3+} и Ce^{4+} (при этом доминирует форма Ce^{4+} согласно сателлиту у 918 эВ). После травления верхнего слоя сформированного покрытия (рис. 2.68б) интенсивность характеристических пиков для Ce^{3+} увеличилась, это означает, что соединение в данном состоянии в большей степени сосредоточено во внутренних и приповерхностных слоях ПЭО-слоя. Большая концентрация формы Ce^{4+} на поверхности (с образованием оксида и, возможно, нитрата церия (IV) – CeO_2 и $Ce(NO_3)_4$), вероятно, вызвана окислением церия Ce^{3+} в результате приготовления образца с композиционным и гибридным покрытиями (в частности, в результате сушки при повышенной температуре). Согласно рис. 2.68 и данным, представленным в табл. 2.13, в составе покрытия имеется фосфор, кальций, магний и фтор, поступившие сюда из состава электролита

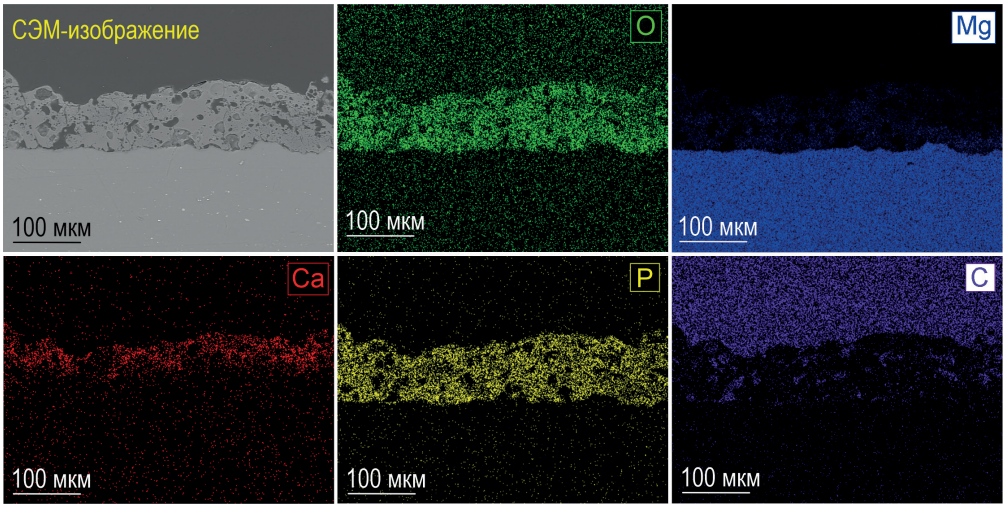


Рис. 2.63. СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием

и подложки сплава при проведении ПЭО-процесса. Присутствие азота обусловлено импрегнацией покрытия нитратом церия.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) проведена с использованием конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany) для получения спектров рамановского рассеяния в диапазоне от 100 до 1450 $см^{-1}$. Спектры КР были получены с помощью программного обеспечения WITec Control в течение 10 мин (60 накопленных спектров) с применением лазера с длиной волны 532 нм мощностью 40 мВ. Интенсивность распределения различных компонентов гибридного покрытия по поверхности и толщине покрытия представлена в виде 2D-карт, построенных при сканировании выбранного участка защитного слоя. В режиме сканирования время интегрирования при записи спектра было равно 1 с.

Методом КР исследованы образцы КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 с целью подтверждения результатов РФА и РФЭС и получения дополнительной информации о распределении различных фаз, входящих в состав покрытия, по поверхности и толщине защитного слоя.

На **рис. 2.69** представлено оптическое изображение исследуемой области, 2D-карты, отражающие интенсивность распределения компонентов покрытия, и микрорамановский спектр, снятый на поверхности образца КП-НЦ01. Анализ данного спектра (рис. 2.69д) выявляет присутствие интенсивной полосы при 450 $см^{-1}$, которая соответствует колебаниям F_{2g} флюоритовой структуры CeO_2 (связанной с симметричным колебанием атомов кислорода вокруг Ce^{4+} (Ce–8O)) [376–382]. Полоса при 585 $см^{-1}$ обусловлена кислородными вакансиями и присутствием ионов Ce^{3+} [383], что указывает на присутствие большого количества Ce^{3+}. В работе [384] был обнаружен дополнительный пик при 598 $см^{-1}$, отвечающий за образование большого количества Ce^{3+} и кислородных вакансий в CeO_2. В другом исследовании [385] было установлено, что появление полосы при ~620 $см^{-1}$ связано с дефектами, т.е. кислородными вакансиями вследствие восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+}. Авторы работы [386] утверждают, что для CeO_2, легированного марганцем, пики между 520 и 650 $см^{-1}$ можно отнести к присутствию Ce^{3+} и кисло-

Таблица 2.13

Энергия связи и элементный состав поверхности ПЭО-покрытия, обработанного нитратом церия (КП-НЦ01)

Исследуемая поверхность	Параметр	Ce $3d_{5/2}$	F 1s	O 1s	N 1s	Ca 2p	C 1s	P 2p	Mg 2p
До травления	Содержание элемента, ат.%	15,0	4,0	42,0	4,7	0,8	25,0	4,5	4,0
	Энергия связи, эВ	889,6 884,0 Ce^{3+}	684,4	532,2 531,2 529,8	403,8	348,0	286,8 285,0	133,8	50,5
		886,5 881,6 Ce^{4+}							
После травления (10 мин)	Содержание элемента, ат.%	17,2	3,2	45,1	4,6	0,4	22,6	3,4	3,5
	Энергия связи, эВ	882,4 888,3 Ce^{3+}	686,0	532,7 531,5 530,1	403	348	286,2 285,0	134,2	52
		885,4 891,4 Ce^{4+}							

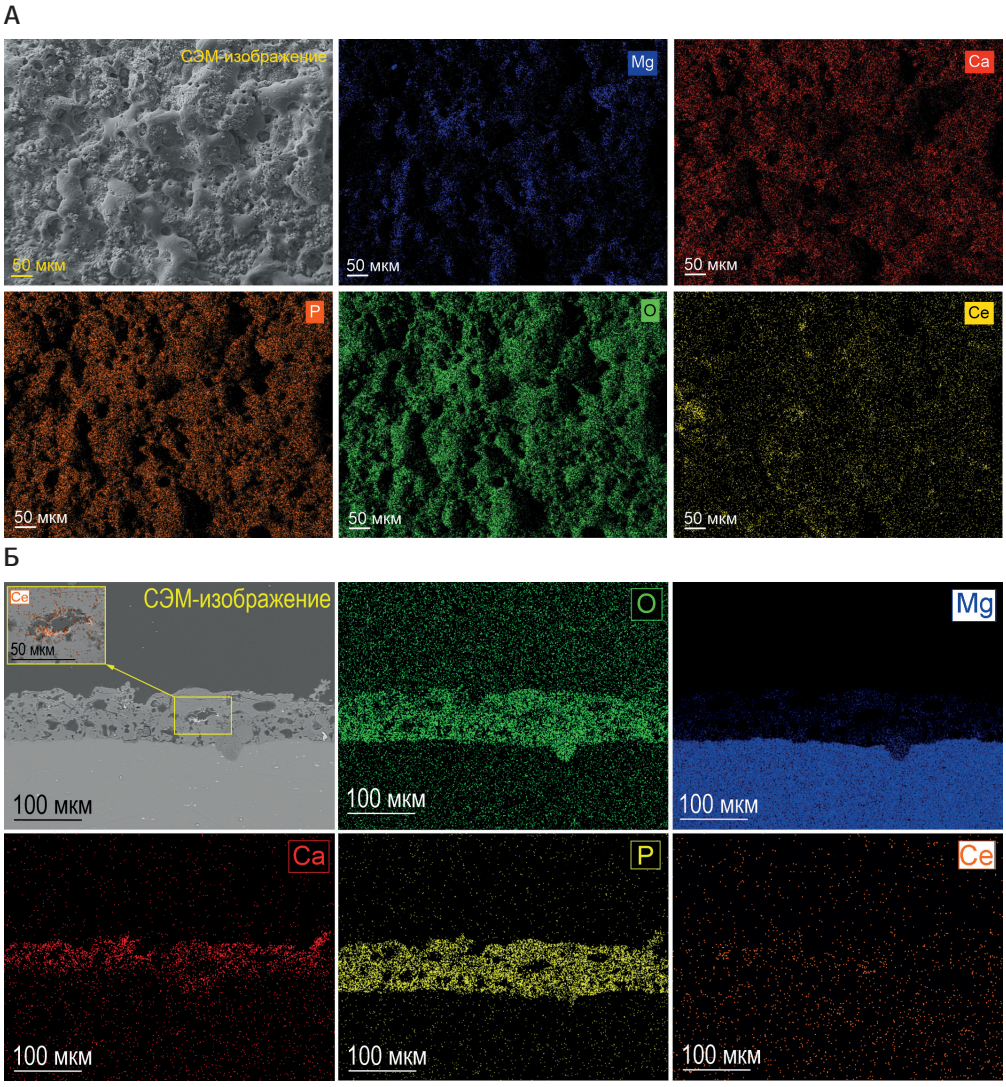


Рис. 2.64. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) образца КП-НЦ005

родных вакансий. В спектре на рис. 2.69д были установлены симметричные валентные колебания (ν1) нитрат-аниона, проявляющиеся в виде полосы в области 1100 $см^{-1}$ [387].

Полученные экспериментальные результаты подтверждают данные РФА и РФЭС и указывают на то, что в результате импрегнации ПЭО-покрытия нитратом церия происходит частичное окисления Ce^{3+} до Ce^{4+}.

Широкая полоса при 958 $см^{-1}$ соответствует характеристическому пику для гидроксиапатита, установленному методом РФА в составе покрытия. Данный пик отвечает за симметричные валентные колебания (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы [102].

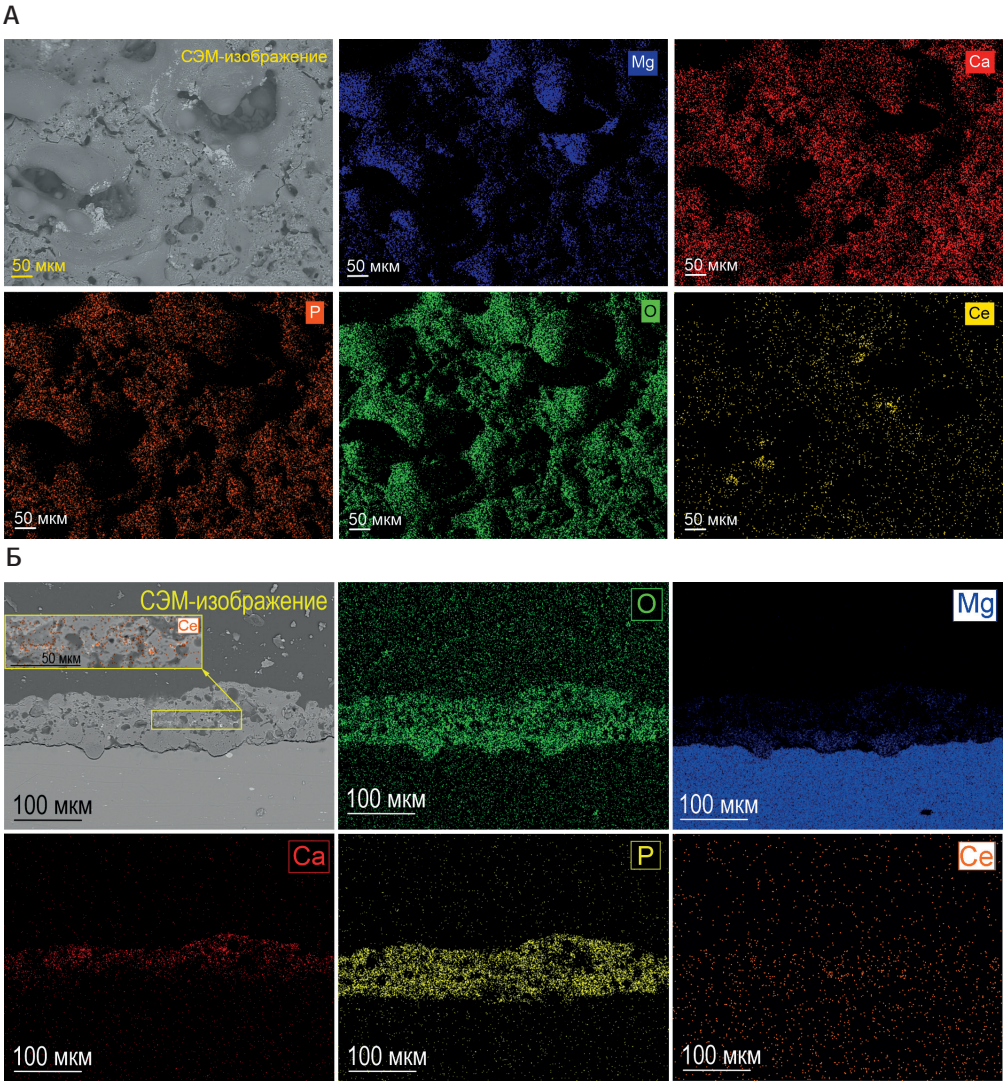


Рис. 2.65. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) образца КП-НЦ01

Для установления интенсивности распределения оксида церия и гидроксиапатита по поверхности ингибиторсодержащего покрытия была построена 2D-карта с использованием фильтра в диапазонах 400–500 $см^{-1}$ (рис. 2.69б) и 900–1000 $см^{-1}$ (рис. 2.69в), соответствующих характеристическим пикам для CeO_2 (450 $см^{-1}$) и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (957 $см^{-1}$). В режиме сканирования была исследована площадь образца КП-НЦ01 40 × 34 мкм, содержащая 35 × 35 спектров рамановского рассеяния. Анализ 2D-карты (рис. 2.69б) обнаруживает присутствие оксида церия на поверхности и в порах защитного слоя (светлая область на рис. 2.69б). Меньшая концентрация CeO_2 зафиксирова-

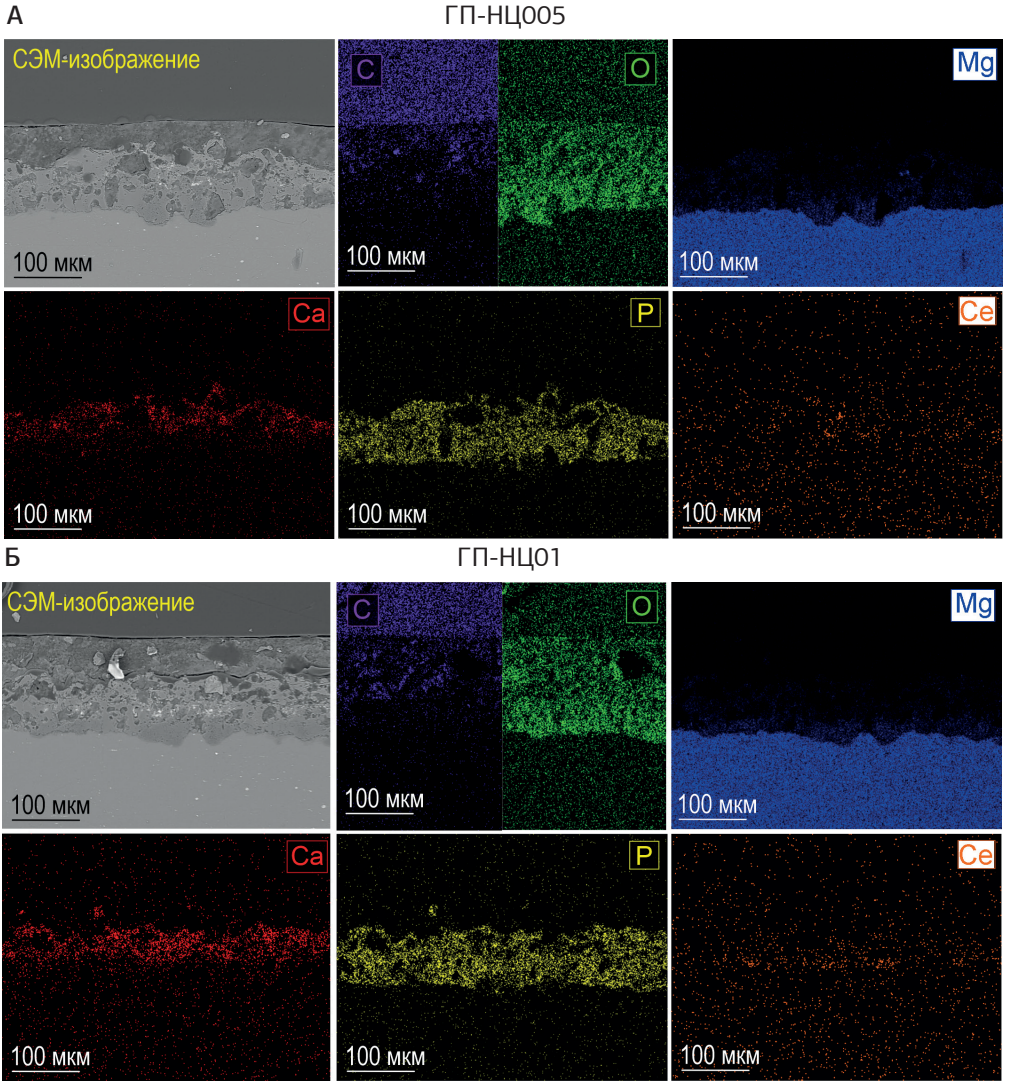


Рис. 2.66. СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образцов ГП-НЦ005 (А) и ГП-НЦ01 (Б)

на в области с высокой концентрацией гидроксиапатита (темная область на рис. 2.69б и светлая на рис. 2.69в). Для сопоставления экспериментальных данных была построена обобщающая 2D-карта (рис. 2.69г).

При исследовании образца, обработанного полимером (ГП-НЦ01), в спектре была зафиксирована полоса при 1450 $см^{-1}$ (представлена на вставке спектра, рис. 2.69д), соответствующая характеристическому пику для ПКЛ ($\delta(CH_2)$, ножничные деформационные колебания) [354,357]. Учитывая наличие поверхностного полимерного слоя для образца с гибридным покрытием, распределение оксида церия и гидроксиапатита по

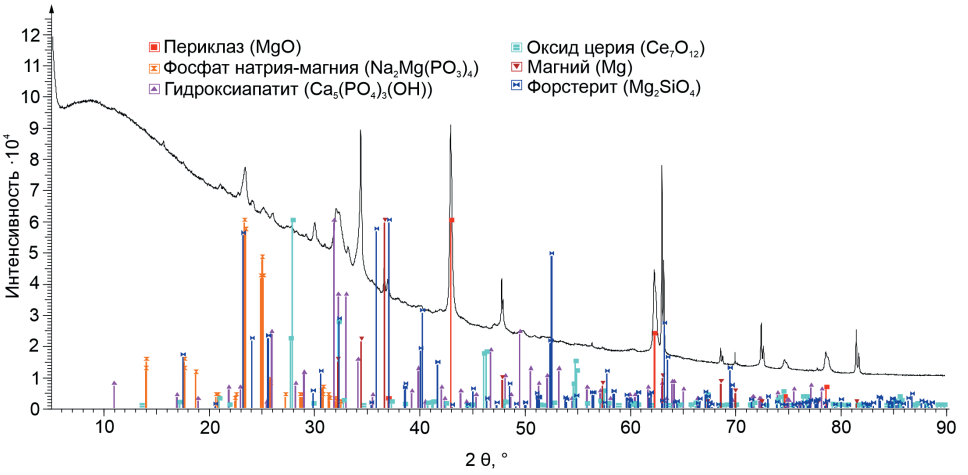


Рис. 2.67. Дифрактограмма образца с покрытием КП-НЦ01

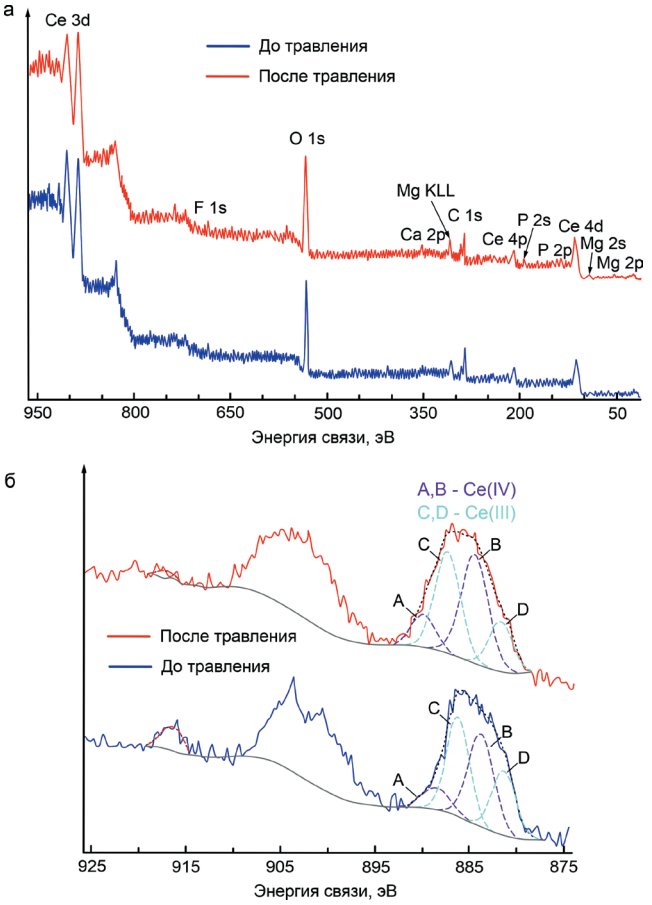


Рис. 2.68. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-НЦ01

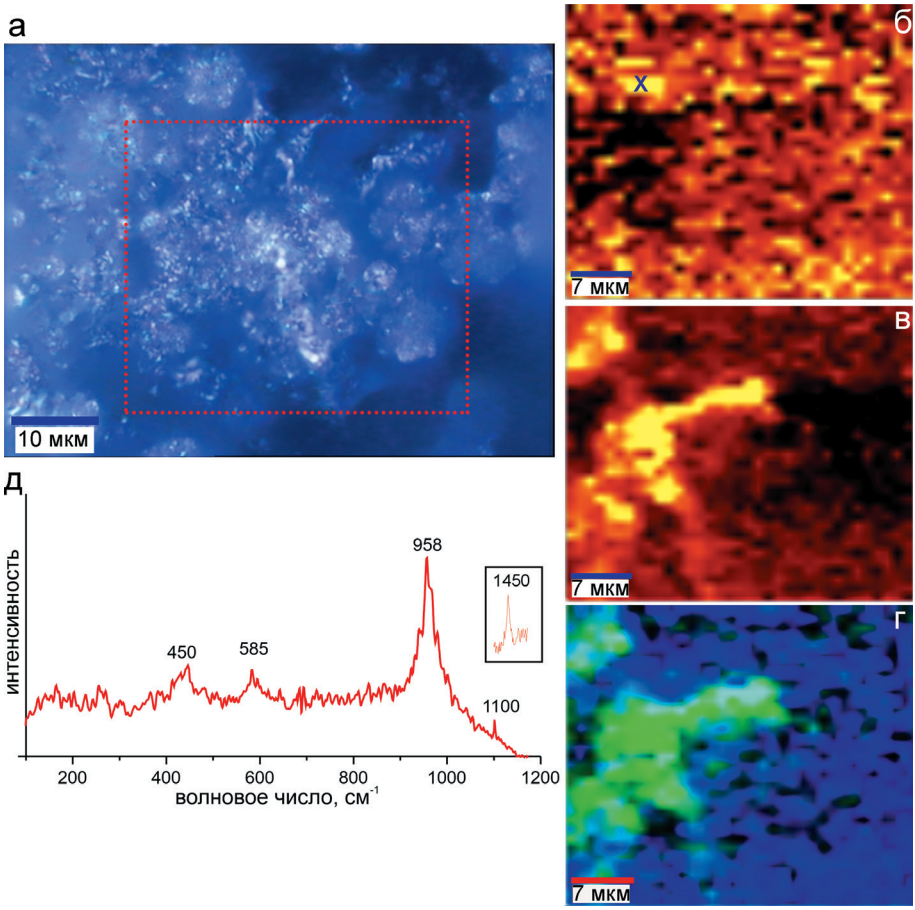


Рис. 2.69. Оптическое изображение (а) и 2D-карты интенсивности распределения: оксида церия (б) и гидроксиапатита (в) (светлая и темная области – зоны с большей и меньшей концентрацией компонента соответственно), а также обобщающая карта (г, синий цвет – распределение оксида церия, зеленый – гидроксиапатита) для образца КП-НЦ01. Символом «X» на рис. 2.69б отмечен участок поверхности, в котором получен спектр, представленный на рис. 2.69д. На вставке спектра представлен пик для образца ГП-НЦ01

поверхности определить затруднительно. По этой причине для образца ГП-НЦ01 был изготовлен поперечный шлиф и проведено его сканирование методом КР. Предложенная методика также позволяет оценить распределение компонентов покрытия по толщине защитного слоя. Учитывая схожую методику формирования защитного слоя КП и ГП, распределение оксида церия и поликапролактона по толщине защитного слоя должно быть сопоставимым. По этой причине поперечный шлиф был изготовлен только для образца с гибридным покрытием.

Для образца ГП-НЦ01 в режиме сканирования поверхности поперечного шлифа были получены 2D-карты интенсивности распределения CeO_2 (**рис. 2.70а**), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рис. 2.70б) и поликапролактона по пику, отвечающему за колебания

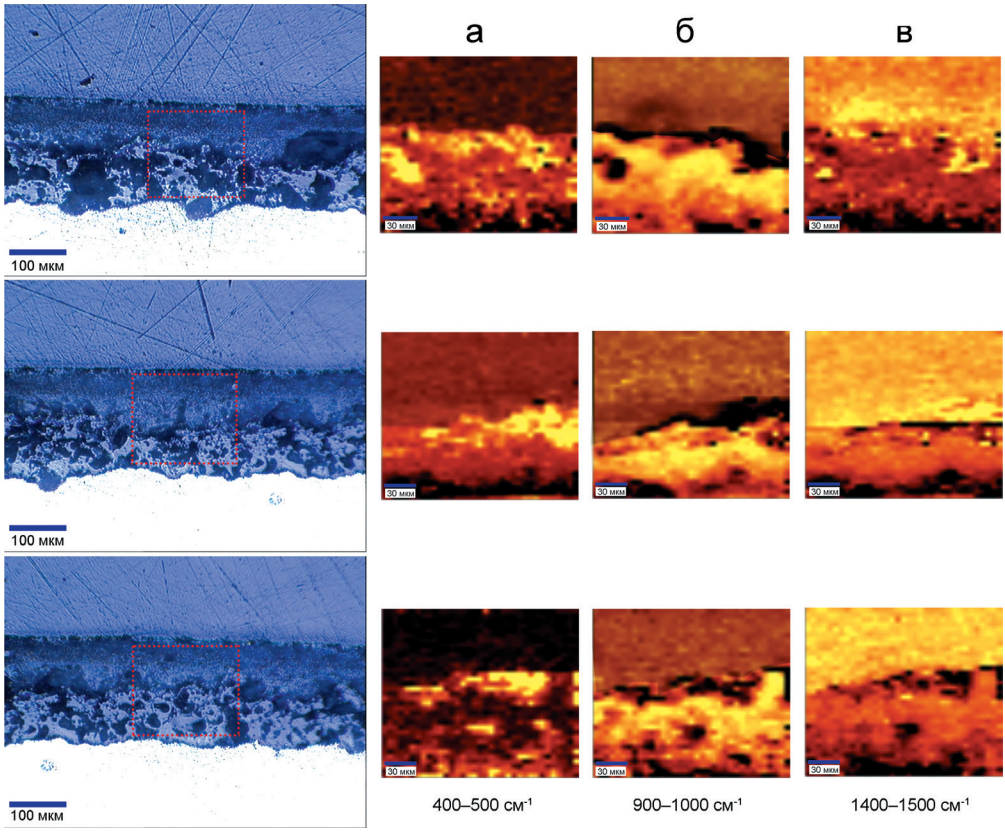


Рис. 2.70. Оптические изображения поперечного шлифа образца ГП-НЦ01 и 2D-карты интенсивности распределения оксида церия (а), апатитовой фазы (б) и поликапролактона (в) по толщине покрытия. Рамкой отмечены исследуемые методом КР области

$\delta(CH_2)$ (рис. 2.70в) при использовании фильтра в диапазоне спектров 400–500 $см^{-1}$, 900–1000 $см^{-1}$ и 1400–1500 $см^{-1}$ соответственно. Были исследованы три различные области гибридного покрытия площадью 172 × 154 мкм, 187 × 159 мкм, 187 × 160 мкм. Каждая область содержала 35 × 35 спектров.

Следует отметить, что результаты сканирования различных участков покрытия согласуются друг с другом. Высокое содержание оксида церия установлено в пористой части покрытия (светлая область на рис. 2.70а). При этом зафиксированы участки, содержащие CeO_2 в более глубоких слоях ПЭО-покрытия за счет проникновения ингибитора через поры ПЭО-слоя. Гидроксиапатит является основным компонентом ПЭО-покрытия. По этой причине интенсивность его распределения полностью повторяет морфологию ПЭО-слоя, с учетом пор и дефектов в структуре покрытия (темные области на рис. 2.70б соответствуют низкой концентрации компонента), отчетливо видных на оптическом изображении исследуемой области. Поликапролактон обнаружен в верхнем слое гибридного покрытия (рис. 2.70в). При этом за счет частичного проникновения полиме-

ра в пористую часть покрытия ПКЛ был установлен и в порах ПЭО-слоя. Полученные данные согласуются с результатами СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 2.66) и показывают высокую информативность метода КР, позволяющего на микроуровне оценить химический состав и распределение компонентов в материале.

Электрохимическое поведение сплава МА8 с защитными покрытиями

Традиционные электрохимические методы. Электрохимические измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS*)* при фиксации изменения электродного потенциала во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в физиологическом растворе (0,9% растворе NaCl), изотоническом плазме крови человека. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 $см^2$. Противоэлектродом являлась платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода 0,197 В). Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в электролите в течение 60 мин. Последнее зафиксированное значение OCP было использовано для EIS-измерений. Импедансные спектры снимали после 1 ч выдержки образца в электролите и каждые последующие 2 ч в течение 24 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от E_C – 0,25 В до E_C + 0,5 В. Для расчета величин потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C использовался алгоритм Левенберга–Марквардта. Данный подход является наиболее подходящим для описания коррозионных параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов. Дополнительно поляризационная кривая записывалась после съемки финального импедансного спектра (после 22 ч выдержки образца) для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) оценивалась на основе расчетных параметров по итогам проведения электрохимических испытаний в соответствии с уравнением (1.6).

По результатам электрохимических испытаний установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают гибридные ингибиторсодержащие покрытия (**рис. 2.71а; табл. 2.14**). Отмечено снижение величины плотности тока коррозии I_C для покрытия ГП-НЦ01 в 3,7 раза по сравнению с покрытием КП-П ($4{,}1 \cdot 10^{-7}$ $А \cdot см^{-2}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $А \cdot см^{-2}$ соответственно). Покрытие ГП-НЦ01 характеризуется также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_P ($6{,}8 \cdot 10^4$ $Ом \cdot см^2$), более чем в 3 раза превышающим величину R_P для КП-П ($2{,}1 \cdot 10^4$ $Ом \cdot см^2$).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была также оценена устойчивость исследуемых образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде. Результаты, приведенные на рис. 2.71б и в табл. 2.14, пока-

зывают, что и после 24 ч выдержки в 0,9% NaCl образец ГП-НЦ01 имел наименьшую величину плотности тока коррозии и наибольшее значение поляризационного сопротивления. Величина I_C для ГП-НЦ01 была в 3,5 раза ниже ($1{,}7 \cdot 10^{-7}$ А·см$^{-2}$) значения, зафиксированного для КП-П ($1{,}0 \cdot 10^{-6}$ А·см$^{-2}$). R_P для ГП-НЦ01 после 24 ч выдержки в электролите ($2{,}3 \cdot 10^5$ Ом·см^2) более чем в 3 раза превысило значение данного параметра для КП-П ($3{,}9 \cdot 10^4$ Ом·см^2).

Уровень коррозионной стойкости покрытий определяли путем записи импедансных спектров в течение 24 ч выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Импедансные спектры, полученные на начальном этапе проведения испытаний (1 ч выдержки), представлены в виде диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 2.72**). Графики зависимости θ–f для всех типов исследуемых образцов характеризуются наличием двух временных констант. Поэтому при моделировании импедансных спектров использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными R–CPE-цепочками (рис. 2.72г). Применение элемента CPE (элемент постоянного сдвига фаз) обусловлено гетерогенностью полученных покрытий. Соединение структурных элементов R_1–CPE_1 характеризует сопротивление пористой части покрытия (R_1), а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элемен-

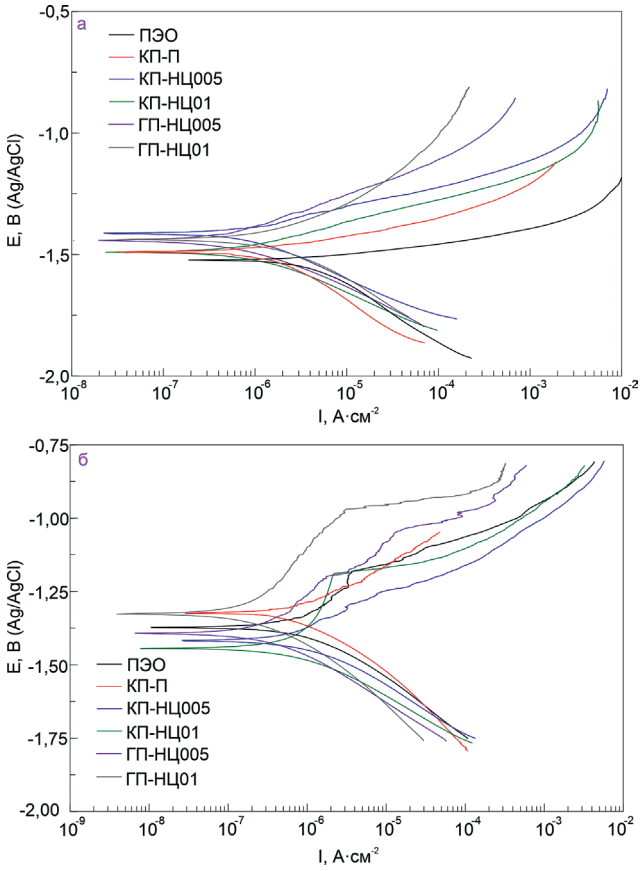


Рис. 2.71. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Таблица 2.14

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч (нижняя) выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ПЭО	72,0	170,3	$2,4\cdot10^{-6}$	–1.5	$3,0\cdot10^3$	3 135
	326,4	175,9	$1,2\cdot10^{-6}$	–1,4	$4,2\cdot10^4$	2 319
КП-П	118,8	188,1	$1,5\cdot10^{-6}$	–1,5	$2,1\cdot10^4$	10 578
	162,7	207,8	$1,0\cdot10^{-6}$	–1,3	$3,9\cdot10^4$	3 566
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7,2\cdot10^{-7}$	–1,4	$3,6\cdot10^4$	15 657
	177,0	144,5	$7,7\cdot10^{-7}$	–1,4	$4,9\cdot10^4$	12 904
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1,4\cdot10^{-6}$	–1,4	$2,6\cdot10^4$	19 812
	245,4	136,3	$2,9\cdot10^{-7}$	–1,4	$1,3\cdot10^5$	14 889
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5,5\cdot10^{-7}$	–1,5	$4,1\cdot10^4$	22 539
	107,2	95,6	$4,5\cdot10^{-7}$	–1,4	$6,3\cdot10^4$	18 566
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4,1\cdot10^{-7}$	–1,4	$6,8\cdot10^4$	33 898
	298,5	133,2	$1,7\cdot10^{-7}$	–1,3	$2,3\cdot10^5$	23 228

ты R_2–CPE_2 отражают резистивную и емкостную составляющие внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер. Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные для образцов с различными типами покрытий на сплаве магния МА8 в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия, представлены в **табл. 2.15**.

Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени CPE) в процессе выдержки образца указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытия. Вклад в изменение параметра Q могут вносить такие процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

Судя по данным, представленным на рис. 2.72 и в табл. 2.15, наилучшие защитные свойства в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия демонстрируют гибридные покрытия ГП-НЦ01. Это подтверждается существенным увеличением диаметра полуокружности на комплексной плоскости (рис. 2.72а) относительно других типов исследуемых покрытий, а также наибольшим значением величины модуля импеданса, измеренного на частоте f = 0,1 Гц (**рис. 2.73**). Величина $|Z|_{f=0,1Гц}$ для ГП-НЦ01 составила 33 898 Ом·см^2, что в 3,2 раза превышает значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ для КП-П (10 578 Ом см^2). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот (в сравнении с базовым ПЭО-слоем), что указывает на хорошую совместимость данных компонентов с матрицей покрытия. Гибридные покрытия обладают также наибольшим суммарным сопротивлением R_1+R_2 (табл. 2.15). Таким образом, можно сделать вывод, что включение нитрата церия и биодеградируемого полимера ПКЛ в состав гетероксидного ПЭО-покрытия оказывает положительное влияние на уровень коррозионной стойкости материала.

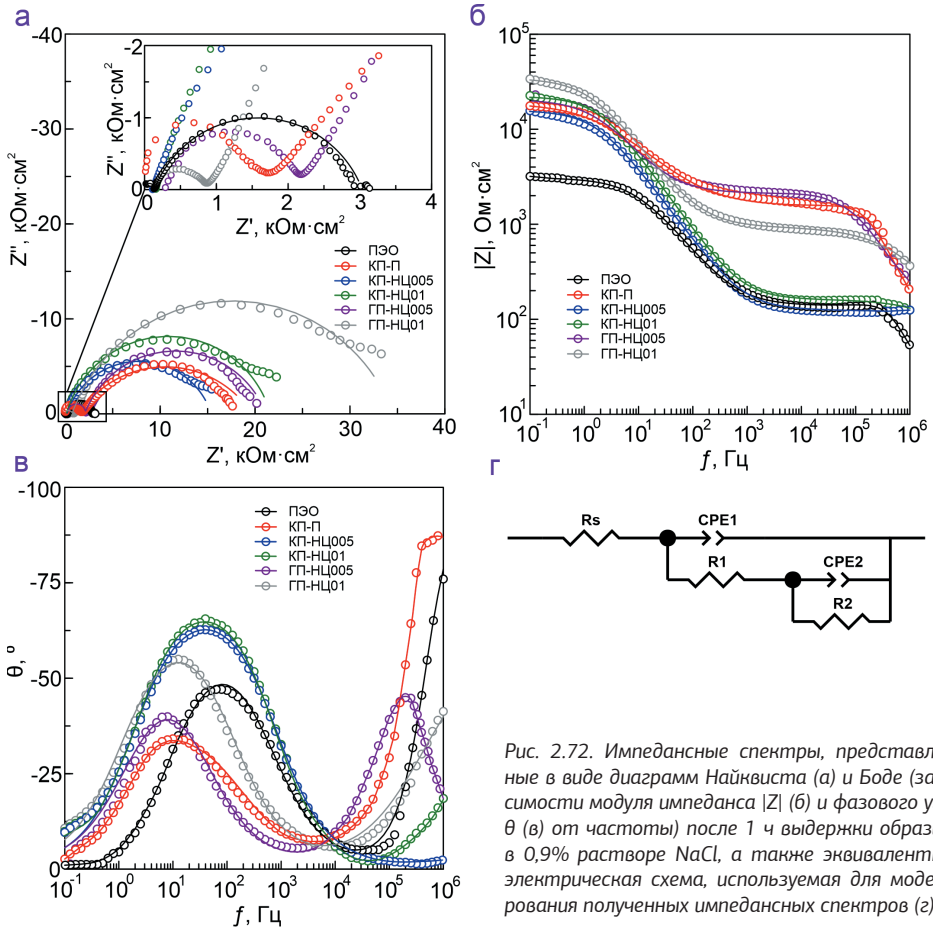


Рис. 2.72. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (зависимости модуля импеданса |Z| (б) и фазового угла θ (в) от частоты) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl, а также эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования полученных импедансных спектров (г)

Локальные электрохимические методы. Исследование электрохимического поведения церийсодержащих образцов с искусственно созданным дефектом на сплаве МА8 на микро- и мезоуровне осуществлялось с использованием локальных сканирующих методов – метода ионоселективного зонда (SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (SVET). Съемка образцов осуществлялась квазиодновременно при помощи методов SVET/SIET в среде MEM (minimum essential medium).

При измерениях методом SVET использовали платиново-иридиевый зонд со сферическим наконечником диаметром 10 мкм, покрытым платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось *x*) и вертикальном направлении (ось *z*) при амплитуде 20 мкм и частоте 128 Гц (*x*) и 325 Гц (*z*). Величину плотности тока рассчитывали с учетом вертикальной *z*-компоненты [126]. Калибровку SVET-зонда выполняли перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости электролита MEM (6 мСм/см). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составляло (100 ± 5) мкм.

Таблица 2.15

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ПЭО			
1	$8{,}31\cdot10^{-6}$	0,81	132,0	$1{,}23\cdot10^{-5}$	0,86	2 930
11	$1{,}35\cdot10^{-5}$	0,86	101,9	$1{,}31\cdot10^{-5}$	0,94	1 771
23*	$9{,}63\cdot10^{-6}$	0,86	89,6	$2{,}28\cdot10^{-5}$	0,87	2 215
			КП-П			
1	$1{,}66\cdot10^{-9}$	0,88	809	$7{,}03\cdot10^{-6}$	0,67	10 360
11	$6{,}31\cdot10^{-7}$	0,55	190	$9{,}60\cdot10^{-5}$	0,79	3 995
23*	$1{,}31\cdot10^{-7}$	0,52	164	$1{,}29\cdot10^{-5}$	0,80	3 697
			КП-НЦ005			
1	$9{,}46\cdot10^{-7}$	0,95	117	$9{,}20\cdot10^{-6}$	0,75	15 540
11	$3{,}55\cdot10^{-6}$	0,99	90	$9{,}82\cdot10^{-6}$	0,75	12 000
23*	$4{,}91\cdot10^{-6}$	0,98	109	$1{,}09\cdot10^{-5}$	0,76	12 698
			КП-НЦ01			
1	$1{,}82\cdot10^{-9}$	0,98	1815	$7{,}69\cdot10^{-6}$	0,76	18 588
11	$1{,}64\cdot10^{-9}$	0,97	1215	$1{,}01\cdot10^{-5}$	0,72	17 045
23*	$2{,}14\cdot10^{-9}$	0,96	882	$1{,}25\cdot10^{-5}$	0,71	15 317
			ГП-НЦ005			
1	$2{,}24\cdot10^{-9}$	0,91	133	$6{,}10\cdot10^{-6}$	0,82	21 596
11	$3{,}56\cdot10^{-8}$	0,69	138	$7{,}82\cdot10^{-6}$	0,88	18 638
23*	$8{,}73\cdot10^{-8}$	0,69	139	$8{,}23\cdot10^{-6}$	0,89	17 594
			ГП-НЦ01			
1	$2{,}09\cdot10^{-8}$	0,74	874	$5{,}92\cdot10^{-6}$	0,77	33 893
11	$4{,}69\cdot10^{-8}$	0,69	443	$7{,}93\cdot10^{-6}$	0,79	46 938
23*	$3{,}17\cdot10^{-8}$	0,72	364	$8{,}75\cdot10^{-6}$	0,81	21 586

*Время начала съемки финального импедансного спектра

Исследование методом SIET осуществлялось с применением ионоселективной (H^+) мембраны. Для фиксации изменения локальной концентрации ионов применялся микроэлектрод, состоящий из цилиндрического стеклянного капилляра (внешний диаметр 1,5 мм, диаметр конического наконечника 2,0 ± 0,5 мкм) и помещенной в него серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра (Ag/AgCl). Кончик капилляра (длина колонки 60–70 мкм) был заполнен ионоселективной мембраной Hydrogen ionophore II – cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США), остальное пространство капилляра – внутренним раствором (0,01 M KH_2PO_4 в 0,1 M KCl). Помимо установленных микроэлектродов SVET/SIET-система включает в себя внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Калибровали SIET-микроэлектрод в исследуемой среде с фиксированными значениями pH в соответствии с уравнением Нернста при значении нернстовского угла наклона 58 ± 1 мВ/pH. Процесс сканирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ASET-2 (ScienceWares, США). Расстояние электрода от поверхности

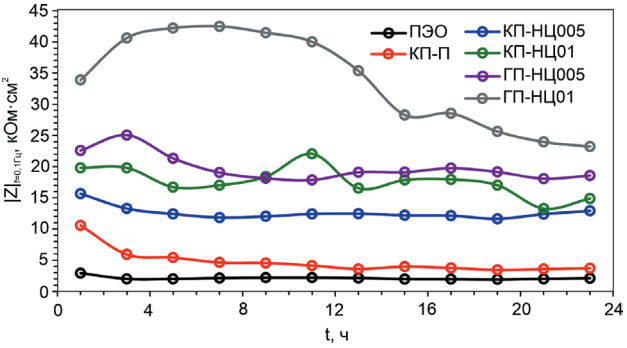


Рис. 2.73. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), от времени выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

исследуемого образца составило 50 ± 5 мкм. Чтобы исключить возможное перемешивание электролита и выход из строя стеклянного SIET-электрода из-за разнонаправленных колебаний SVET-зонда, его положение относительно ионоселективного микроэлектрода описывалось координатами 50 мкм, 25 мкм и 50 мкм по осям *x*, *y* и *z* соответственно. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET (pH-electrode, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды). Раствор частично обновляли каждые 6 ч для пополнения компонентов МЕМ, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды.

Как показано выше, для ингибитор-полимерсодержащих защитных покрытий с предварительно созданным дефектом наиболее информативным является режим статичной съемки в фиксированной точке над поверхностью дефекта. Данная методика, благодаря минимизации активной площади поверхности и расстояния между электродами и исследуемой поверхностью, позволяет детально установить изменение электрохимических параметров, отвечающих за эволюцию процесса коррозии, и определить эффект самозалечивания покрытия. За счет непрерывной потоковой съемки в фиксированной точке локального гетерогенного пространства образца можно определить вклад ингибитора в реализацию функции активной защиты от коррозии материала подложки при наличии дефекта в защитном покрытии. Исследование методами SVET/SIET проводили для ПЭО-покрытия, а также композиционных и гибридных систем КП-П, КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 на сплаве МА8.

Дефект формировали на сверлильном станке СС-13С/350 (Калибр, Россия) до момента достижения сверлом материала подложки. Диаметр сверла составлял 400 мкм. С целью повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования, остальная поверхность была изолирована пчелиным воском. Съемка образцов методами SVET/SIET осуществлялась каждый час в течение 24 ч. Время одного сканирования составляло 40 мин, количество точек в пределах одного скана было 1681.

На **рис. 2.74** представлены фотографии области сканирования поверхности образца (а1–г1) и соответствующие экспериментальные результаты, полученные методами SVET/SIET (в виде статистически обработанных графиков изменения локальных значений pH (а–г) и плотности тока (а2–г2) в течение 24 ч выдержки в среде МЕМ).

Для образца с ПЭО-покрытием с искусственно созданным дефектом установлена повышенная локальная электрохимическая активность на начальном этапе выдержки

образца (первые 14 ч) в коррозионной среде, связанная с протеканием характерных для коррозии магния электрохимических реакций (1.7, 1.8, 2.5), сопровождающихся повышением pH среды и локальной плотности тока (рис. 2.74 а, а1, а2). После 14 ч выдержки наблюдается стабилизация значений водородного показателя и локальных значений плотности тока, обусловленная формированием оксидно-гидроксидной пленки (реакция 1.10), а также кальций-фосфатных соединений, включающих карбонат-магний-замещенный гидроксиапатит (реакция 2.6).

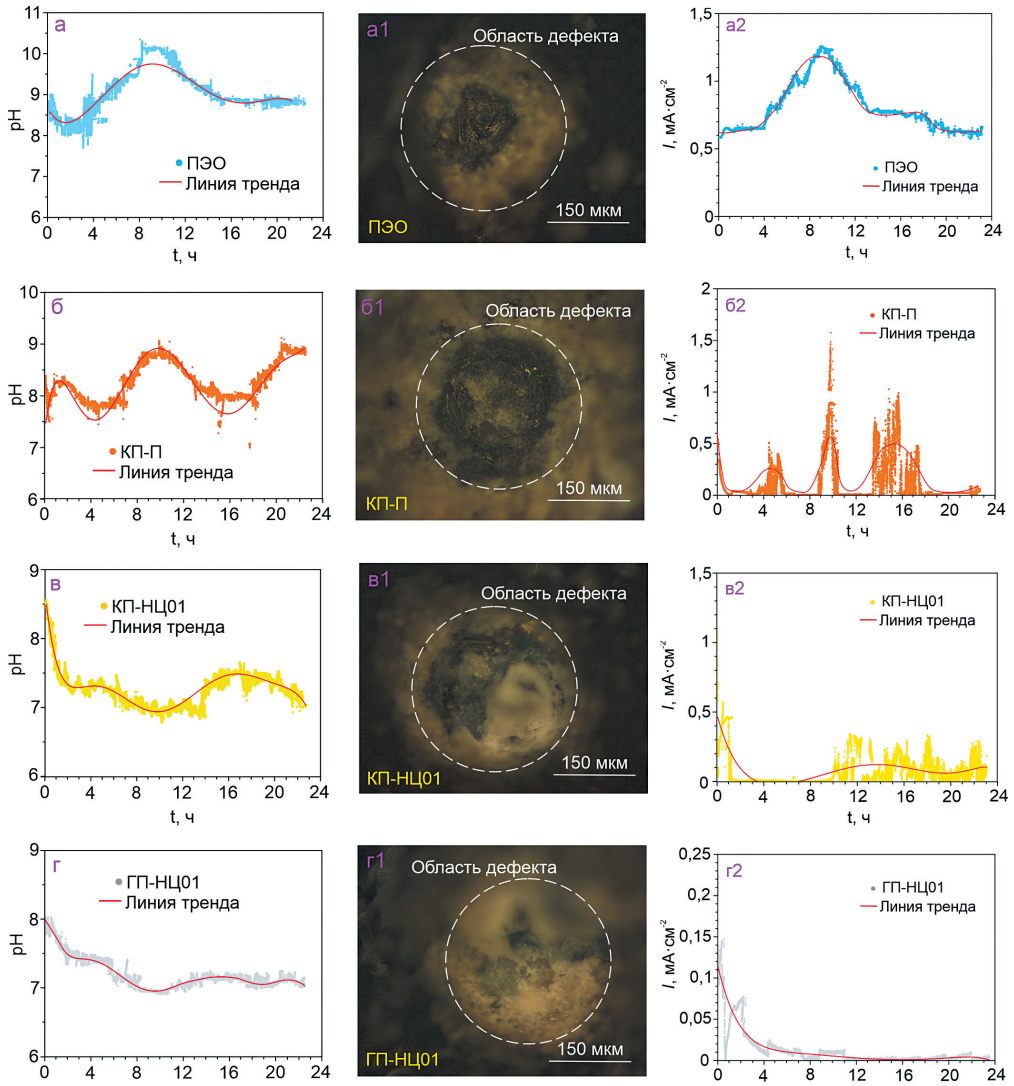


Рис. 2.74. Изменения локальных значений pH (а–г) и плотности тока (а2–г2), полученные в ходе проведения локальных электрохимических испытаний, а также фотографии области сформированного дефекта после 24 ч выдержки образцов сплава МА8 в среде МЕМ (а1–г1).

Несмотря на формирование слоя продуктов коррозии, локальные значения водородного показателя (9,0) и плотности тока (500–800 мкА/см^2) остаются высокими, что свидетельствует о протекании электрохимических процессов на поверхности образца в среде МЕМ и о недостаточном уровне коррозионной защиты материала.

Следует принять во внимание, что электрохимическое поведение ПЭО-покрытия фиксируется с учетом прилегающей к дефекту области, не изолированной пчелиным воском. Вероятное проникновение электролита в поры ПЭО-покрытия могло спровоцировать возникновение новых анодных и катодных участков (помимо сформированного дефекта), вносящих вклад в фиксируемый уровень электрохимической активности образца.

Волнообразное изменение локальных значений pH и плотности тока для образца КП-П (поочередное их снижение и повышение) свидетельствует о последовательном образовании и деградации защитной поверхностной пленки (сформированной по реакциям 1.10 и 2.6). Несмотря на наличие полимерной компоненты, препятствующей разрушению гетерооксидной матрицы и проникновению коррозионной среды к подложке материала, при наличии дефекта в покрытии процесс коррозии протекает по сценарию разрушения базового ПЭО-слоя. В отсутствие активной защиты материала от коррозионного разрушения (т.е. воздействия ингибитора коррозии), коррозионная картина для такого защитного слоя на ранних этапах эксперимента близка к тенденции протекания процессов для образца с базовым ПЭО-слоем – повышенное значение pH (7,5–9,0) и локальной плотности тока в течение времени сканирования.

Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором коррозии приводит к существенному повышению коррозионной стойкости образцов. Для образца КП-НЦ01 в течение 24 ч выдержки величины плотности локального тока *I* и pH не превышают, соответственно, 500 мкА/см^2 и 7,5, что существенно меньше значений данных параметров для образца с ПЭО (1,2 мА/см^2 и 10,5 соответственно) и КП-П (1 мА/см^2 и 9,5) (рис. 2.74).

Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых образцов характеризуется образец с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Это иллюстрируется стабильным поведением аппроксимирующих кривых, полученных для графиков изменения *I* и pH во времени, а также минимальными (среди исследуемых образцов) значениями величины водородного показателя (7,0–7,3) и локальной плотности тока (20–120 мкА/см^2). Высокие значения локального pH и плотности тока в начальный момент выдержки образца связаны с наибольшей активностью материала в первые минуты пребывания в коррозионной среде, сопровождающейся формированием продуктов (реакции 1.10, 2.6), повышающих коррозионную стабильность образца.

Следует отметить, что волнообразная линия тренда, характеризующая стадии последовательного роста и снижения электрохимических параметров *I* и pH для образцов КП-НЦ01 и ГП-НЦ01, является возможным следствием проявления ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Реализация эффекта самозалечивания была зафиксирована при анализе полученных изображений образцов после 24 ч выдержки в агрессивной среде (рис. 2.74 а1–г1). На поверхности дефекта для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями наблюдается формирование защитной пленки, связанной с положительным действием ингибитора (рис. 2.74 в1, г1). У образцов же с покрытиями без ингибитора (рис. 2.74 а1, б1) формирования защитной пленки не происходит.

Экспериментальные данные, полученные методами SVET/SIET на микроуровне, подтверждают результаты исследования образцов методом электрохимической импе-

дансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки в среде NaCl. Таким образом, эффективность гибридных антикоррозионных покрытий доказана различными взаимодополняющими методами.

Скорость коррозионной деградации образцов сплава МА8

Поведение исследуемых образцов в коррозионной среде изучали волюмометрическим и гравиметрическим методами. Эксперимент включал в себя погружение образцов (4 шт. для каждого типа покрытий, суммарной площадью 28 см^2) с различными видами поверхностной обработки (ПЭО, КП-П, КП-НЦ01, ГП-НЦ01) в 0,9% раствор NaCl объемом 500 мл с дальнейшей выдержкой в течение 7 сут при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Объем выделившегося водорода измеряли с использованием эвдиометров. При оценке скорости коррозии образцов методом гравиметрии потеря массы на единицу площади поверхности вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п.2.1.1).

Согласно данным *волюмометрии* (**рис. 2.75**), образцы сплава магния с гибридными покрытиями проявили наилучшую антикоррозионную устойчивость. Наибольшее количество объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца (V_{H_2}), после 7 сут выдержки было зафиксировано для сплава с базовым ПЭО-слоем (0,93 мл/см^2). Для образца же КП-НЦ01, импрегнированного ингибитором коррозии в 0,1 М растворе нитрата церия, было установлено снижение V_{H_2} в 3,1 раза (0,30 мл/см^2) в сравнении с базовым ПЭО-слоем. На 6-е сутки выдержки образцов с композиционным и гибридным ингибиторсодержащими покрытиями в растворе хлорида натрия происходит стабилизация значений V_{H_2}, что свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания. Наибольшую устойчивость к коррозии проявляют образцы с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Данный тип образцов после 7 сут выдержки характеризуется наименьшей величиной значения V_{H_2} = 0,23 мл/см^2 – в 4 раза ниже величины для ПЭО-покрытия (0,93 мл/см^2) (рис. 2.75).

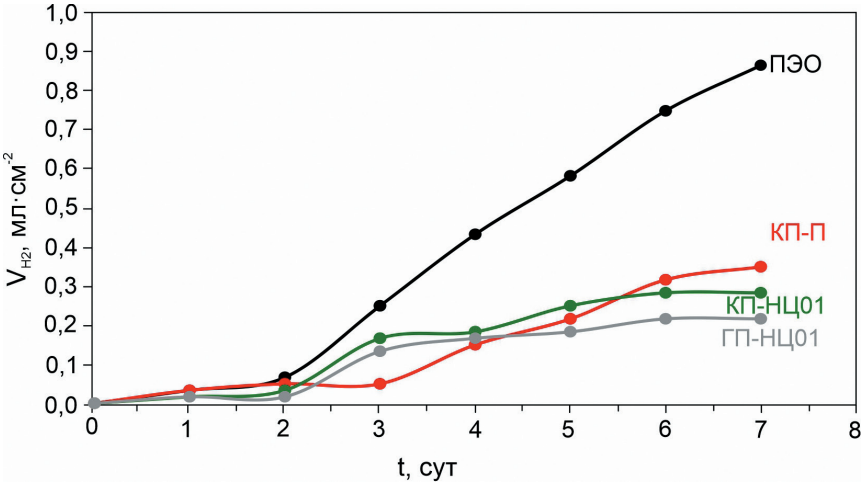


Рис. 2.75. Эволюция объема выделившегося водорода во времени при выдержке образцов с ПЭО-покрытием, композиционными и гибридным покрытиями в 0,9% растворе NaCl

В результате проведения *гравиметрических* испытаний была оценена скорость коррозии образцов (мм/год) путем пересчета потери массы на площадь поверхности, учитывая продолжительность выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия (мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) (**рис. 2.76**). Образцы с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями отличались наилучшей устойчивостью к коррозионному разрушению среди всех исследуемых поверхностных слоев. Скорость коррозионной деградации образцов с ГП-НЦ01 составила $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ мм/год, что в 8,5 раз меньше скорости коррозии образцов с ПЭО-покрытием ($3{,}9 \cdot 10^{-1}$ мм/год). На фотографиях образцов после их долговременной выдержки в коррозионной среде (7 сут) (рис. 2.76) на образце ГП-НЦ01 не обнаруживаем видимых очагов коррозионного разрушения, на других образцах наблюдаются признаки питтинговой коррозии. Эти данные согласуются с результатами оценки коррозионной стойкости электрохимическими методами EIS и PDP.

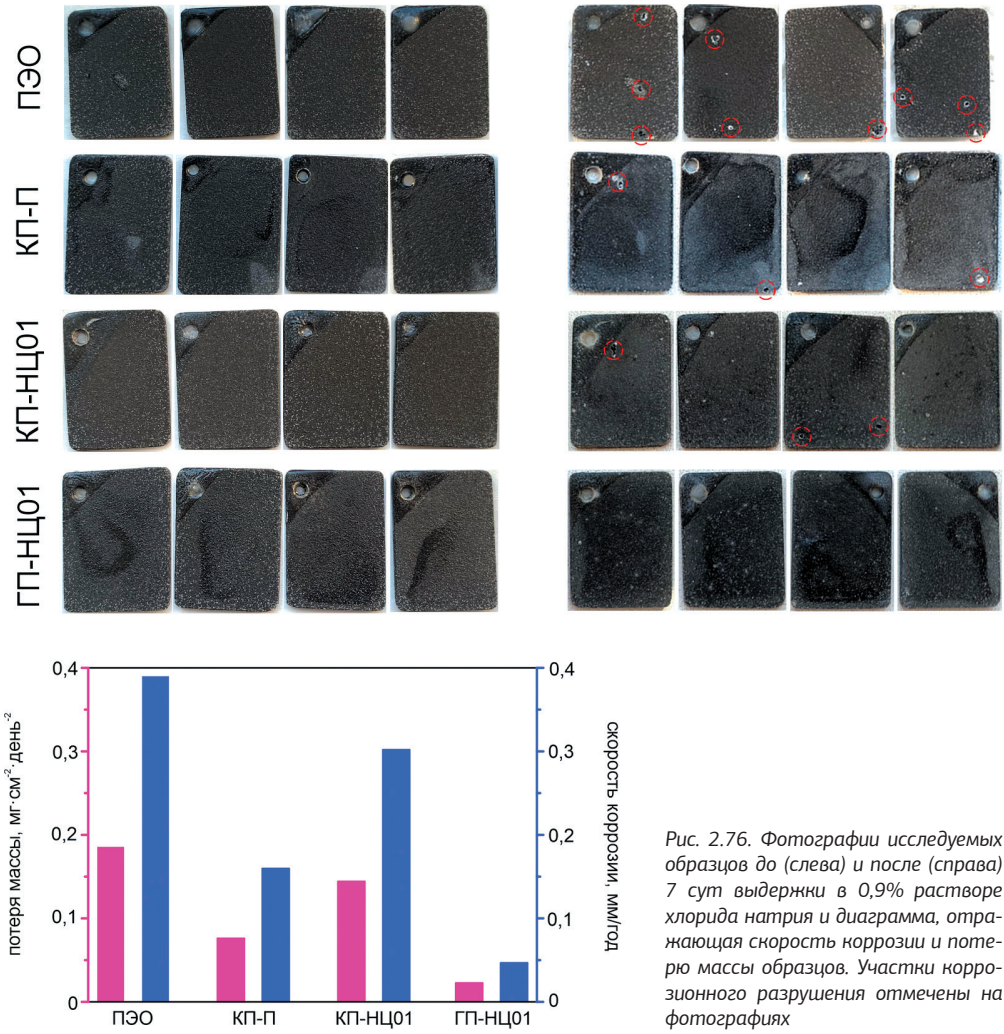


Рис. 2.76. Фотографии исследуемых образцов до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия и диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы образцов. Участки коррозионного разрушения отмечены на фотографиях

Электрохимическое поведение сплава Mg–0,8Ca с защитными покрытиями

Защитные свойства представленных выше типов покрытий на другом биосовместимом сплаве, Mg–0,8Ca, изучали с использованием традиционных электрохимических методов.

На основе анализа расчетных параметров поляризационных кривых и импедансных спектров, полученных после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями в растворе хлорида натрия (**рис. 2.77а и 2.78; табл. 2.16 и 2.17**), можно утверждать, что введение ингибитора коррозии в состав формируемых поверхностных слоев способствует существенному улучшению их коррозионной стойкости. Импрегнирование ПЭО-слоя нитратом церия приводит к снижению величины плотности тока коррозии I_C в 4 раза ($2{,}5 \cdot 10^{-6}$ А·см$^{-2}$) по сравнению с величиной для ПЭО-слоя ($1{,}0 \cdot 10^{-5}$ А·см$^{-2}$). Гибридный же ингибитор- и полимерсодержащий слой способствует снижению I_C более чем в 6 раз ($1{,}5 \cdot 10^{-6}$ А·см$^{-2}$).

Данные, полученные методом PDP после долговременной (24 ч) выдержки образцов в растворе NaCl, свидетельствуют о том, что ингибиторсодержащие поверхностные слои обеспечивают высокую степень снижения электрохимической активности мате-

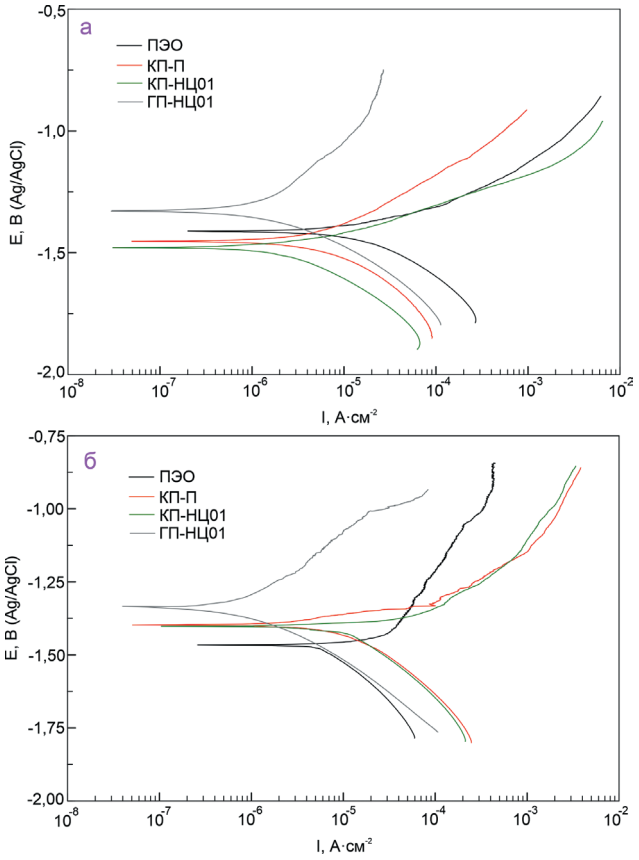


Рис. 2.77. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% NaCl

риала в течение всего периода пребывания в агрессивной среде. В то время как образец с ПЭО-покрытием характеризуется пробоем защитного слоя после долговременных коррозионных испытаний (рис. 2.77б), о чем говорит резкое увеличение плотности тока при достижении потенциала –1,4 В.

Исследования методом EIS проводились в процессе выдержки образцов в 0,9% NaCl в течение 24 ч. Результаты, полученные после 1 ч испытаний, приведены на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.78).

Таблица 2.16

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч (нижняя) выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями в 0,9% растворе NaCl

Образец	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ПЭО	101,2	163,8	$1,0\cdot10^{-5}$	–1,4	$2,6\cdot10^{3}$	1 520
	–	–	–	–	–	828
КП-П	229,1	232,6	$6,6\cdot10^{-6}$	–1,5	$7,6\cdot10^{3}$	8 639
	–	–	–	–	–	2 082
КП-НЦ01	100,6	210,7	$2,5\cdot10^{-6}$	–1,5	$1,2\cdot10^{4}$	3 275
	109,2	325,5	$1,7\cdot10^{-5}$	–1,4	$2,3\cdot10^{3}$	943
ГП-НЦ01	253,8	192,5	$1,5\cdot10^{-6}$	–1,3	$3,2\cdot10^{4}$	11 201
	118,6	85,6	$6,7\cdot10^{-7}$	–1,3	$3,3\cdot10^{4}$	3 900

*Отсутствие некоторых данных (прочерки) обусловлено деградацией защитного слоя в течение 24 ч, которая не позволила точно рассчитать параметры.

Таблица 2.17

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ПЭО			
1	$1,36\cdot10^{-8}$	0,97	89	$2,68\cdot10^{-5}$	0,76	1 520
11	$8,04\cdot10^{-9}$	0,99	105	$4,75\cdot10^{-5}$	0,75	808
23	$8,11\cdot10^{-9}$	0,99	106	$4,78\cdot10^{-5}$	0,75	828
			КП-П			
1	$3,03\cdot10^{-9}$	0,95	682	$1,07\cdot10^{-5}$	0,76	8 639
11	$1,32\cdot10^{-9}$	0,99	619	$3,52\cdot10^{-5}$	0,66	2 474
23	$1,59\cdot10^{-9}$	0,99	429	$3,25\cdot10^{-5}$	0,70	2 082
			КП-НЦ01			
1	$2,21\cdot10^{-8}$	0,96	71	$1,36\cdot10^{-5}$	0,80	3 275
11	$3,88\cdot10^{-6}$	0,57	59	$3,81\cdot10^{-5}$	0,78	896
23	$2,67\cdot10^{-6}$	0,58	59	$3,63\cdot10^{-5}$	0,79	943
			ГП-НЦ01			
1	$1,67\cdot10^{-9}$	0,99	1279	$1,55\cdot10^{-5}$	0,65	10 305
11	$1,62\cdot10^{-9}$	0,99	1307	$2,15\cdot10^{-5}$	0,65	8 509
23	$2,44\cdot10^{-9}$	0,99	680	$2,71\cdot10^{-5}$	0,67	3 814

Графики зависимостей фазового угла от частоты для всех типов исследуемых образцов имеют две временные константы. Это обусловливает использование для моделирования импедансных спектров эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенным *R–CPE*-цепочками (рис. 2.72г). Структурные элементы эквивалентных электрических схем, характеризующие параметры покрытий на сплаве Mg–0,8Ca, соответствуют таковым для магниевого сплава МА8.

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl, представлены в табл. 2.17. Наибольшей величиной модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, а также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_1+R_2 характеризуется образец ГП-НЦ01 (11 201 Ом·см^2 и 11 584 Ом·см^2 соответственно), что более чем семикратно превышает значение данного параметра для образца с ПЭО-слоем (1520 Ом·см^2 и 1609 Ом·см^2 соответственно) (табл. 2.16, 2.17). В процессе 24 ч выдержки образцов $|Z|_{f=0,1Гц}$ снижается. Но у образца ГП-НЦ01 по-прежнему наибольшее значение данного параметра (3900 Ом·см^2).

Основываясь на совокупности данных о коррозионной стойкости образцов с различными типами поверхностной обработки магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca, можно сделать вывод о том, что формирование гибридных церийсодержащих покрытий

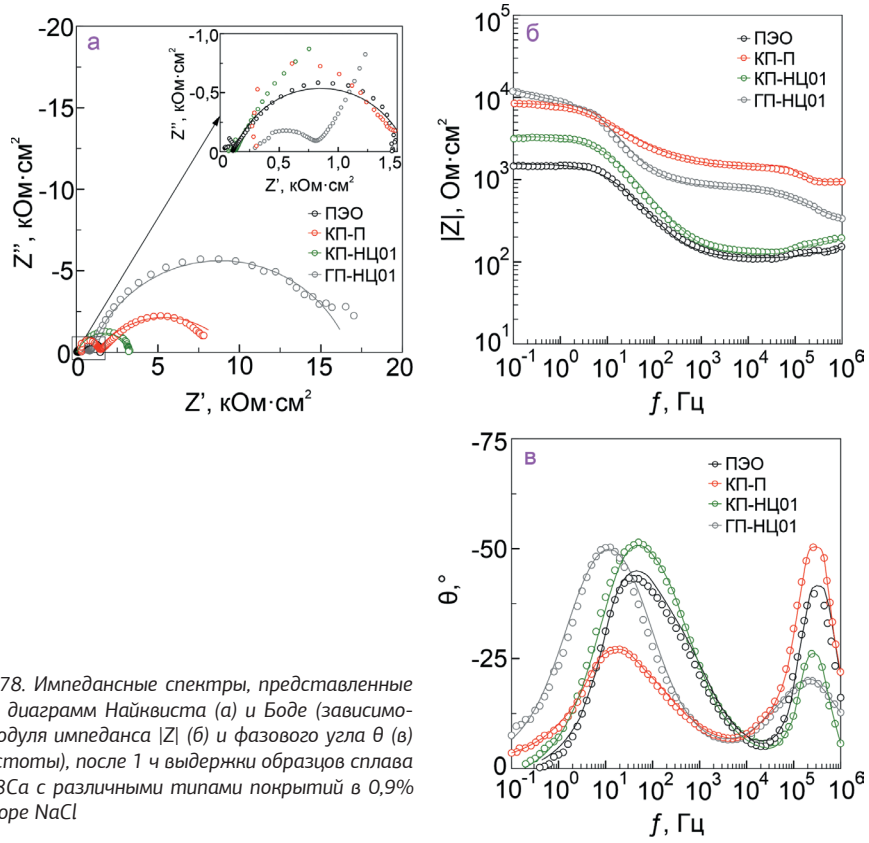


Рис. 2.78. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (зависимости модуля импеданса |Z| (б) и фазового угла θ (в) от частоты), после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl

обеспечивает повышенный уровень эффективной антикоррозионной защиты и продолжительную устойчивость биорезорбируемых сплавов магния к воздействию агрессивной хлоридсодержащей среды.

Сравнительный анализ антикоррозионных свойств гибридных покрытий

В данной главе изложены принципы и способы создания биоактивных покрытий для имплантационной хирургии. Задача диктовала подбор биосовместимых ингибиторов коррозии для введения в состав композиционных полимерсодержащих слоев. В разделе 2.6 исследован уровень защитных свойств гибридных покрытий, импрегнированных 8-оксихинолином, стеариновой кислотой и нитратом церия. По итогам разработки оптимальных способов обработки покрытия полимером и ингибитором коррозии были получены различные типы покрытий (**табл. 2.18**). Резюмируем полученные результаты путем сравнения наиболее эффективных сформированных композиционных и гибридных покрытий.

Результаты проведенных экспериментов показали, что импрегнирование пор базового ПЭО-слоя нетоксичными ингибиторами коррозии способствует существенному улучшению коррозионной стойкости всех исследуемых поверхностных слоев (**рис. 2.79а; табл. 2.19**). Об этом, в частности, свидетельствует эволюция модуля им-

Таблица 2.18

Основные композиционные и гибридные покрытия, импрегнированные биосовместимыми ингибиторами коррозии

Обозначение покрытия	Способ формирования покрытия
ПЭО	Базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования
КП-П	Двукратная обработка в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
	8-оксихинолин
ПЭО-И	Обработка в щелочном растворе 8-оксихинолина
ГП-ИД	Обработка в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане
ГП-1ИД ГП-1ИА	Одностадийная обработка раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане/ацетоне
	Стеариновая кислота
КП-СВЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1
ГП-2СП	Последовательная обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, а затем – двукратно в растворе поликапролактона
ГП-1СП	Одностадийная двукратная обработка в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона
	Нитрат церия
КП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия
ГП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном в дихлорметане (60 г/л)

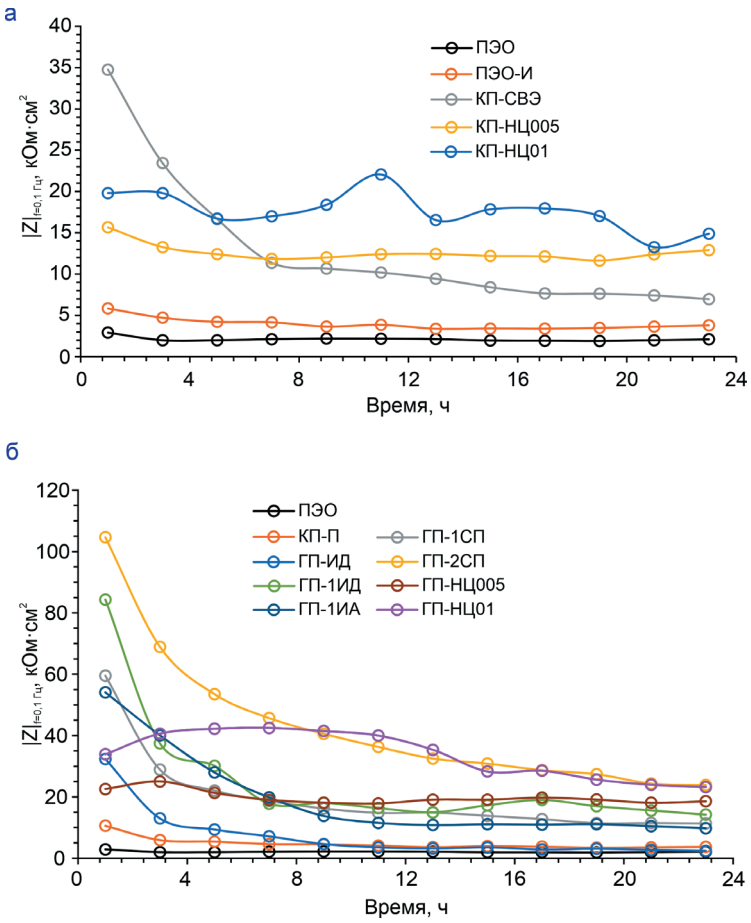


Рис. 2.79. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, от времени выдержки образцов с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl. (а) композиционные ингибиторсодержащие покрытия, не содержащие полимер; (б) гибридные ингибиторсодержащие и композиционное покрытия, содержащие полимер. ПЭО-покрытие представлено для сравнения

педанса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1Гц}$, в течение 24 ч выдержки образцов в хлоридсодержащей среде. Среди композиционных покрытий (содержащих только ингибитор коррозии и не содержащих полимер) наибольшее значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ на начальном этапе выдержки образцов (1 ч) зафиксировано для образца с ПЭО-слоем, обработанного стеариновой кислотой (КП-СВЭ) – 34 747 Ом·см^2, что в 11 раз выше значения данного параметра для образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (3135 Ом·см^2). Однако при дальнейшей выдержке образца КП-СВЭ в коррозионной среде уровень защитных свойств снижается. Для образца с нитратом церия в качестве ингибитора (КП-НЦ01) величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (19 812 Ом·см^2), ниже, чем для КП-СВЭ, но в 6,8 раза выше значения $|Z|_{f=0,1Гц}$ для ПЭО-покрытия. Образцы КП-НЦ01 демонстрируют также стабильность поведения

Таблица 2.19

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров в процессе выдержки образцов с различными покрытиями в хлориде натрия, и эффективность исследуемых ингибиторов

Образец	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2	*ЭИ*, %, после 24 ч выдержки
ПЭО	72,0	170,3	$2{,}4\cdot10^{-6}$	–1.5	$3{,}0\cdot10^{3}$	3 135	–
	326,4	175,9	$1{,}2\cdot10^{-6}$	–1,4	$4{,}2\cdot10^{4}$	2 319	
КП-П	118,8	188,1	$1{,}5\cdot10^{-6}$	–1,5	$2{,}1\cdot10^{4}$	10 578	–
	162,7	207,8	$1{,}0\cdot10^{-6}$	–1,3	$3{,}9\cdot10^{4}$	3 566	
ПЭО-И	43,41	125,03	$1{,}46\cdot10^{-6}$	–1,5	$9{,}61\cdot10^{3}$	5 838	75,4
	81,33	76,78	$9{,}56\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}80\cdot10^{4}$	3 642	
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1{,}3\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}69\cdot10^{5}$	34 747	61,6
	203,5	149,8	$4{,}6\cdot10^{-7}$	–1,4	$8{,}16\cdot10^{4}$	6 964	
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7{,}2\cdot10^{-7}$	–1,4	$3{,}6\cdot10^{4}$	15 657	35,8
	177,0	144,5	$7{,}7\cdot10^{-7}$	–1,4	$4{,}9\cdot10^{4}$	12 904	
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1{,}4\cdot10^{-6}$	–1,4	$2{,}6\cdot10^{4}$	19 812	75,8
	245,4	136,3	$2{,}9\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}3\cdot10^{5}$	14 889	
ГП-ИД	127,03	147,03	$4{,}99\cdot10^{-7}$	–1,6	$5{,}93\cdot10^{4}$	32 338	65,4
	201,40	139,23	$3{,}52\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}02\cdot10^{5}$	2 750	
ГП-1ИД	138,58	155,99	$3{,}02\cdot10^{-7}$	–1,5	$1{,}06\cdot10^{5}$	85 350	83,9
	235,30	97,99	$1{,}64\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}83\cdot10^{5}$	12 995	
ГП-1ИА	130,11	230,26	$5{,}20\cdot10^{-7}$	–1,5	$6{,}95\cdot10^{4}$	54 074	64,0
	282,98	109,08	$6{,}37\cdot10^{-7}$	–1,4	$5{,}37\cdot10^{4}$	10 167	
ГП-1СП	127,45	93,98	$1{,}56\cdot10^{-7}$	–1,5	$1{,}49\cdot10^{5}$	59 520	85,9
	195,48	151,62	$2{,}7\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}13\cdot10^{5}$	11 347	
ГП-2СП	197,03	210,46	$1{,}70\cdot10^{-8}$	–1,5	$2{,}60\cdot10^{6}$	104 620	93,4
	101,91	83,82	$1{,}25\cdot10^{-7}$	–1,4	$1{,}59\cdot10^{5}$	23 860	
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5{,}5\cdot10^{-7}$	–1,5	$4{,}1\cdot10^{4}$	22 539	55,0
	107,2	95,6	$4{,}5\cdot10^{-7}$	–1,4	$6{,}3\cdot10^{4}$	18 566	
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4{,}1\cdot10^{-7}$	–1,4	$6{,}8\cdot10^{4}$	33 898	83,0
	298,5	133,2	$1{,}7\cdot10^{-7}$	–1,3	$2{,}3\cdot10^{5}$	23 228	

Примечание. Верхняя строка – после 1 ч, нижняя – после 24 ч выдержки образцов в растворе NaCl. Исследования образцов ПЭО-И, ГП-ИД, ГП-1ИД и ГП-1ИА проводили в 3% растворе NaCl, остальные – в 0,9% NaCl.

и, следовательно, обеспечение высокого уровня коррозионной защиты в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия.

Введение в состав полимерсодержащих слоев ингибиторов коррозии усиливает устойчивость образцов к воздействию агрессивной среды (рис. 2.79б). Из образцов с гибридными покрытиями наибольшее значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ после 1 ч выдержки в хлоридсодержащей среде отмечается для защитного слоя, полученного двухэтапной последовательной обработкой ПЭО-покрытия стеариновой кислотой и поликапролактоном, ГП-2СП

(104 620 Ом·см^2). Это значение более чем в 9 раз превышает $|Z|_{f=0,1Гц}$ для полимерсодержащего образца без ингибитора, КП-П (10 578 Ом·см^2). Однако ГП-2СП также проявляет нестабильность поведения в первые 9 ч выдержки в хлоридсодержащей среде. Среди церийсодержащих гибридных покрытий наибольшую устойчивость к коррозионному разрушению (стабильное значение модуля импеданса во времени) показал образец ГП-НЦ01. После 7 ч выдержки в растворе хлорида натрия данное покрытие обеспечивает высокий уровень коррозионной защиты (аналогичный полученному для ГП-2СП).

Приведенные экспериментальные данные доказывают эффективность введения в состав композиционных полимерсодержащих слоев биосовместимых ингибиторов коррозии. При этом гибридные покрытия обеспечивают существенно большую устойчивость к процессу коррозии и более продолжительное действие активной антикоррозионной защиты. Это происходит за счет запечатывания ингибиторсодержащих микроконтейнеров биорезобрируемым полимером – поликапролактоном. Наличие полимерного слоя препятствует преждевременному самопроизвольному высвобождению ингибитора из пор ПЭО-слоя, продлевая эффект самозалечивания. Среди исследуемых биосовместимых ингибиторов коррозии (8-оксихинолин, стеариновая кислота, нитрат церия) наилучшие защитные свойства образцам из магниевых сплавов (МА8, Mg–0,8Ca) обеспечивают стеариновая кислота и нитрат церия.

2.6.4 Механизм защитного действия ингибиторов в гибридных покрытиях

По итогам проведения исследований предложены модели механизмов коррозионной защиты различных гибридных покрытий (**рис. 2.80**). В момент частичного разрушения покрытия, когда электролит достигает материала подложки, деградация магниевого сплава описывается анодной реакцией высвобождения катионов магния (Mg^{2+}) и катодной реакцией выделения водорода (H_2) из воды с образованием гидроксид-анионов (OH^-), что определяет повышение pH среды (стадия 1).

Для образцов с 8-оксихинолином повышенное значение водородного показателя способствует повышению растворимости ингибитора, находящегося на стенках пор базового ПЭО-слоя. На рисунке 2.80а (стадия 2, левая часть) представлен комплекс 8-оксихинолината натрия (Na(8HQ)), образованный в результате выдержки ПЭО-покрытия в растворе ингибитора, содержащем NaOH (в процессе формирования покрытия), а также в результате подщелачивания раствора хлорида натрия и растворения ингибитора (в процессе коррозии). Подобный процесс характерен для образца с гибридным покрытием ГП-ИД. Для образцов ГП-1ИД, ГП-1ИА механизм коррозии включает растворение 8-оксихинолина в результате локального повышения pH (рис. 2.80а, стадия 2, правая часть). В результате диффузии 8-оксихинолина/8-оксихиналината натрия в активную (поврежденную) область материала подложки он взаимодействует с катионами магния с образованием на поверхности 8-оксихинолината магния (на рис. 2.80а, стадия 3), залечивающего место дефекта.

Для образцов с нитратом церия (ГП-НЦ005/01) процесс самозалечивания, предположительно, может быть представлен в виде реакций, приведенных на рис. 2.80б

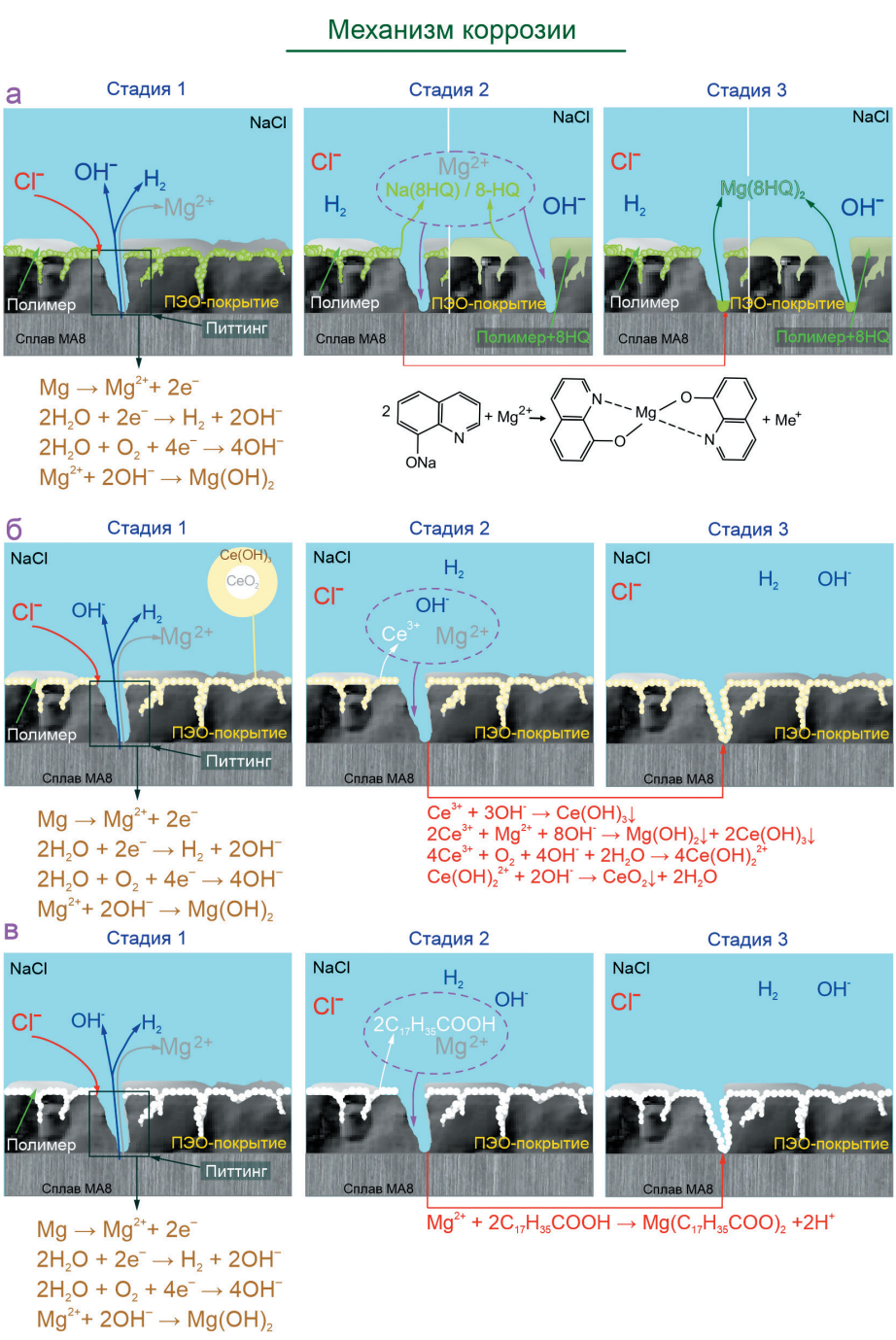


Рис. 2.80. Механизмы коррозионной деградации образцов с покрытиями, содержащими 8-оксихинолин (а), нитрат церия (б) и стеариновую кислоту (в)

(стадия 2). В процессе деградации покрытия происходит частичное осаждение гидроксида церия $Ce(OH)_3$ в порах и дефектах покрытия, а также переход соединений церия Ce^{3+} в окисленную форму Ce^{4+} с образованием CeO_2. Следует отметить, что образование оксида церия (IV) было зафиксировано сразу после импрегнации покрытия раствором нитрата церия. Данная окисленная форма содержит, согласно данным РФЭС, РФА, рамановской спектроскопии и литературным данным, кислородные вакансии, заряд которых компенсируется образованием Ce^{3+}. Оксид церия в свою очередь снижает скорость окисления магния. При формировании дефекта в покрытии Ce^{3+} будет переходить в оксид четырехвалентного церия с образованием защитного слоя, препятствующего дальнейшей интенсификации процесса коррозии.

Для образцов со стеариновой кислотой (ГП-1СП/2СП) повышение защитных свойств основано на реализации сорбционного механизма. При импрегнации покрытия происходит адсорбция ингибитора коррозии в порах и на поверхности защитного слоя. После возникновения дефекта ингибитор диффундирует в область поврежденного участка поверхности, где происходит высвобождение ионов магния. В результате взаимодействия катионов Mg^{2+} с молекулами стеариновой кислоты образуется малорастворимый в воде стеарат магния (реакция на рис. 2.80в) на поверхности дефектной зоны, блокируя дальнейшее коррозионное разрушение подложки.

***

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способов модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа, снижающих интенсивность и повышающих равномерность коррозионной деградации материала. Эти свойства определяют возможность пролонгированного практического использования его в сфере имплантационной хирургии. В процессе этих исследований были получены следующие результаты.

Экспериментально установлена взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий на магниевых сплавах с составом электролитов и режимами плазменного электролитического оксидирования.

Разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава ингибиторсодержащего защитного покрытия с функцией самовосстановления при повреждении и эксплуатации в коррозионно-активной среде. С помощью метода SVET установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина (3 г/л), ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия среды увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (снижение плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см^2) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET определен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе покрытия.

Электрохимическая импедансная спектроскопия и потенциодинамическая поляризация показали повышенные антикоррозионные свойства покрытий, сформированных методом ПЭО в двух различных электролитах с последующим импрегнированием ингибитором коррозии и обработкой полимером. 8-оксихинолин обеспечивает существенное

замедление коррозионных процессов в результате внедрения ингибитора в поры ПЭО-слоя и формирования тонкой адсорбционной защитной пленки на поверхности материала. Плотность тока коррозии снижается от 2 до 4500 раз по сравнению с системой покрытий без ингибитора. Растворение 8HQ и выход ингибитора происходят в результате локального повышения pH вблизи поврежденного участка в процессе коррозии магниевого сплава.

Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей материал от разрушения даже в случае механического повреждения или деградации композиционного слоя в агрессивной среде. Подобраны электролитические системы и режимы для проведения процесса ПЭО с целью формирования антикоррозионных биологически активных покрытий на магниевых сплавах. Отработаны способы импрегнирования пористой части поверхностного слоя ПЭО-покрытия ингибитором (на примере 8-оксихинолина) и способы запечатывания пор, содержащих ингибитор, полимерными материалами (на примере ультрадисперсного политетрафторэтилена, поливинилиденфторида и поликапролактона). Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность 8HQ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %.

Импрегнирование ПЭО-слоя с помощью 8HQ приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве Mg, что увеличивает потенциал применения данного материала в ортопедии за счет снижения частоты инфекций, связанных с имплантатами.

На примере стеариновой кислоты (СК) и нитрата церия (НЦ) подобран и оптимизирован способ импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибитором, обеспечивающий наиболее полное заполнение пор гетерооксидной матрицы защитным агентом с целью снижения электрохимической активности обрабатываемого материала. Для СК-содержащих образцов определен оптимальный тип растворителя (смесь этилового спирта и деионизированной воды в соотношении 1 : 1). Установлено, что импрегнирование ПЭО-покрытия стеариновой кислотой снижает плотность тока коррозии в 18 раз по сравнению с ПЭО-покрытием без СК.

Представлены способы создания гибридных покрытий путем последовательной импрегнации базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой и ПКЛ (ГП-2СП), а также одностадийным нанесением ПКЛ и СК из раствора на основе дихлорметана (ГП-1СП).

Определена оптимальная концентрация ингибитора коррозии (0,1 М) в составе гибридных церийсодержащих слоев.

Электрохимические испытания в условиях *in vitro* в физиологическом растворе, по ионному составу наиболее близком плазме человеческой крови (на примере 0,9% раствора хлорида натрия и среды для культивирования клеток – МЕМ), показали наилучшие защитные свойства гибридных покрытий, полученных двухступенчатым нанесением ингибитора и полимера (ГП-2СП и ГП-НЦ01). Материалы с данными типами покрытий характеризуются низкой электрохимической активностью, наилучшей устойчивостью к воздействию агрессивной среды, стабильностью обеспечения активной антикоррозионной защиты, а также наиболее эффективно проявляют свойства самозалечивания.

Локальными сканирующими электрохимическими методами показано преимущество защитных свойств композиционного покрытия с поликапролактоном (на по-

верхности не зафиксировано протекания интенсивных электрохимических процессов в течение 48 ч выдержки в среде МЕМ) в сравнении с базовым ПЭО-слоем (активация коррозионных разрушений наблюдалась через 1 ч после начала эксперимента).

Описан на микроуровне механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. Методами SVET и SIET определена интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности образцов в среде МЕМ на микроуровне в условиях *in vitro*. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии – в области искусственно созданного дефекта, в точке непосредственно над поверхностью образца без покрытия.

Установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биодеградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала. Скорость коррозионной деградации для гибридных покрытий, содержащих ингибитор коррозии и полимерный материал, в несколько раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. Показана бóльшая продолжительность эффекта самозалечивания для образца с двухслойным гибридным покрытием с последовательным нанесением слоев (ГП-2СП) по сравнению с образцом, обработанным ингибитором и полимером в одну стадию (ГП-1СП). Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 93,4–98,9 %.

Установлено, что покрытия, сформированные методом ПЭО на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам (Mg–Mn–Ce и Mg–Ca), создают примерно равный уровень антикоррозионной защиты. Установлен механизм коррозионной деградации и самозалечивания образцов из магниевых сплавов с покрытиями, импрегнированными исследуемыми ингибиторами коррозии.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения гибридных самозалечивающихся покрытий, содержащих биодеградируемый полимерный материал и безвредный для человека ингибитор коррозии, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния. Путем направленной модификации защитного ПЭО-слоя можно получить имплантационный материал, характеризуемый не только скоростью деградации, сопоставимой со скоростью восстановления кости, но и свойствами, способствующими ускорению остеогенеза.

DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0/chapter3

ГЛАВА 3

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ С ФУНКЦИЕЙ АКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Металлические биодеградируемые медицинские изделия для остеосинтеза (имплантаты различной конфигурации) должны обеспечивать не только достаточную механическую прочность в течение всего периода заживления, но также и хорошую адгезию и пролиферацию клеток костной ткани. Совокупность этих свойств может быть достигнута путем подбора материала, механические характеристики которого близки к свойствам человеческой кости, а также путем такой поверхностной обработки, которая позволит сохранить механическую целостность имплантата в течение необходимого периода регенерации костной ткани и обеспечить полную резорбцию организмом продуктов деградации используемого изделия [388]. Как было сказано в предыдущих главах, среди прочих биометаллов магний и его сплавы являются наиболее перспективными благодаря совокупности механических характеристик (высокой удельной прочности и близкого к костной ткани значения модуля Юнга), а также способности к самопроизвольной деградации в растворах электролитов (в частности, в организме человека). Однако скорость резорбции магния слишком велика для обеспечения механической целостности имплантата на всем протяжении процесса остеосинтеза [389]. По этой причине необходимо найти эффективный и доступный способ контроля скорости деградации данного материала, обеспечивающий равномерное протекание коррозионных процессов по всей поверхности имплантата в течение периода заживления, а также умеренное выделение газообразного водорода в процессе разрушения металла.

Одним из методов снижения электрохимической активности магния как имплантационного материала является нанесение защитных (в том числе биодеградируемых) покрытий. Среди прочих способов формирования покрытий на поверхности магния и его сплавов (электрохимическое [390] и электрофоретическое [391] осаждение, золь-гель метод, распыление, лазерное нанесение [390]) наиболее доступным и технологичным является метод плазменного электролитического оксидирования [32,313,392–396]. Однако слои, сформированные различными методами, в том числе ПЭО, не способны обеспечить защиту материала от коррозионного воздействия окружающей среды в случае нарушения целостности покрытия. Поры и микродефекты оксидного ПЭО-слоя могут стать очагами преждевременной инициации и развития коррозионных процессов на по-

верхности магния. По этой причине подобные защитные слои необходимо дополнительно функционализировать.

Согласно анализу литературных данных, а также экспериментальным результатам, полученным и представленным авторами данной книги в первых двух главах, нанесение ингибиторсодержащих защитных покрытий является распространенным методом коррозионной защиты благодаря эффективности действия и простоте использования. В первой главе было показано, что для создания покрытий с эффективной функцией активной антикоррозионной защиты необходимо проводить предварительный скрининг ингибиторов коррозии с изучением их функциональных свойств. Учитывая, что целью повышения защитных свойств покрытий на биорезорбируемых имплантатах является замедление скорости коррозии, а не полное ее предотвращение, наиболее подходящими для улучшения барьерных свойств покрытий будут нетоксичные биосовместимые ингибиторы коррозии, придающие формируемым покрытиям свойство самозалечивания.

Известно, что низкотоксичным антибактериальным веществом является бензотриазол (полулетальная доза LD_{50} = 965 мг/кг [106]), он широко используется в качестве ингибитора коррозии различных цветных металлов. В работе [106] представлен способ защиты поверхности магниевого сплава AZ31B путем формирования анодных пленок в силикатно-боратных электролитах, содержащих бензотриазол в различных концентрациях (3, 5, 10 г/л). Сообщается, что наибольшей равномерностью поверхностного рельефа и наименьшим размером пор, а следовательно, и наилучшей коррозионной стойкостью характеризуется покрытие, сформированное в электролите, содержащем 5 г/л бензотриазола. Исследование [10] посвящено формированию защитных ПЭО-покрытий на магниевом сплаве AM50. Оксидирование осуществлялось в силикатно-фторидных электролитах, содержащих алюмосиликатные нанотрубки, а также нанотрубки, загруженные бензотриазолом. Введение в состав покрытий бензотриазола не только способствовало повышению коррозионной стойкости, но и придавало им свойство самозалечивания. Исследование [397] посвящено изучению влияния импрегнирования ПЭО-покрытия, полученного в щелочном силикат-фторидном электролите, бензотриазолом из водного раствора (10 г/л) на уровень коррозионной стойкости технически чистого магния. Сообщается, что постобработка защитным агентом способствует увеличению значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0.1Гц}$, в 2 раза, а плотность тока коррозии при выдержке в 3,5% растворе NaCl снизилась в 1,5 раза.

В качестве биосовместимого органического ингибитора коррозии применяется также олеиновая кислота – омега-9 ненасыщенная жирная кислота, содержащаяся во многих животных жирах и растительных маслах, а также ее натриевая соль – олеат натрия. Известно применение олеата натрия в фармакологии в качестве аддитива при разработке систем доставки лекарственных препаратов [398–400]. Олеат натрия применяют также в качестве ингибитора коррозии стали, а также алюминия и его сплавов [401]. Например, в работе [402] приведены результаты исследования коррозионного поведения стали в растворе Na_2SO_4 (0,24 моль/л) до и после обработки олеатом натрия. Сообщается, что такая обработка способствует существенному снижению электрохимической активности стали в исследуемом электролите. В работе [403] ПЭО-покрытие на магниевом сплаве AZ31 импрегнировали различными ингибиторами и их сме-

сями, в частности олеатом натрия (в концентрации 16 ммоль/л). Введение ингибитора в поры ПЭО-покрытия осуществлялось методом погружения в водный раствор олеата натрия с дальнейшей выдержкой в течение 10 мин. Согласно представленным данным, образцы с ингибитором характеризовались существенным повышением коррозионной стойкости. Это подтверждено результатами электрохимических исследований методом потенциодинамической поляризации, а также исследований в камере климатических испытаний и камере соляного тумана [403].

Но работы, посвященные оценке комплексного влияния указанных ингибиторов, внедренных в состав различных наноконтейнеров, в совокупности с оксидным покрытием, полученным методом ПЭО, на повышение уровня защитных свойств магния и его сплавов нам не известны.

Экспериментально установлено, что поры поверхности ПЭО-покрытия могут быть использованы в качестве нано- и микроконтейнеров при дальнейшей модификации различными защитными агентами, пролонгирующими сопротивляемость материала протеканию электрохимических реакций, вызывающих его преждевременную деградацию. Однако данный метод прямой адсорбции ингибитора коррозии защитным ПЭО-слоем может быть ограничен сорбционной способностью покрытия, а также возможной низкой совместимостью матрицы пористого слоя и потенциального ингибитора. Более того, в процессе импрегнирования покрытия ингибитор коррозии может взаимодействовать с магниевой подложкой (при наличии дефектов в поверхностном слое). В результате чего часть ингибитора может быть израсходована в начальный момент времени и не будет участвовать в реализации эффекта самозалечивания.

По этой причине более предпочтительным вариантом является разработка покрытий, обладающих функцией самовосстановления и включающих в себя специально подобранные наноконтейнеры с ингибитором коррозии.

В последнее время активно исследуются ионообменные и сорбционные материалы для использования в качестве элементов самовосстанавливающихся покрытий. Такие структуры могут изменять ионный баланс среды в процессе коррозии, снижая ее скорость. Более того, некоторые ионообменные материалы чувствительны к значениям pH и могут высвобождать ингибитор коррозии в область поврежденного участка поверхности при изменении водородного показателя, что особенно актуально, поскольку процесс коррозии магниевого сплава происходит с локальным подщелачиванием.

В данной главе представлено несколько альтернативных способов создания защитных самозалечивающихся покрытий на основе металлооксидной ПЭО-матрицы, сформированной в силикатно-фторидном электролите. Один из них предложен в предыдущей главе данной книги: ингибиторы коррозии (на примере бензотриазола и олеата натрия) вводятся в пористую часть покрытия, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования. Во втором способе в качестве микроконтейнеров задействованы пленки из слоистых двойных гидроксидов, сформированные на поверхности базового ПЭО покрытия. В третьем способе применяются галлуазитные нанотрубки, импрегнированные ингибитором коррозии и внедренные в полимерный слой на поверхности базового ПЭО-покрытия.

3.1. Пористая ПЭО-матрица в качестве контейнера для ингибитора коррозии

Ниже представлен новый способ снижения скорости коррозионной деградации магния путем формирования биосовместимых ПЭО-покрытий, модифицированных бензотриазолом и олеатом натрия. Чтобы обеспечить контролируемое высвобождение ингибиторов из пор гетерооксидного ПЭО-слоя, эти поры (микроконтейнеры) запечатывали биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ), обрабатывая им сформированные поверхностные слои. Применение поликапролактона в биомедицинской сфере показано в работе [404].

Исследования проводились на металлических пластинах размерами 15 × 20 × 1,5 мм, изготовленных из деформируемого магниевого сплава МА8 (масс.%: Mn – 1,3–2,2, Ce – 0,15–0,35, Zn – до 0,3, Si – до 0,1, Al – до 0,1, Fe – до 0,05, Cu – до 0,05, Ni – до 0,007, Be – до 0,002, Mg – остальное), а также на пластинах магния, полученных по аддитивной технологии (АТMg) методом лазерной порошковой наплавки (ЛПН) порошка МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) [235,405].

Образцы АТMg были получены в Центре лазерных технологий Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук на установке, включающей волоконный лазер LS-1-K в комплекте с оптической головкой IPGP FLW-D50V, промышленный робот KUKA KR-30 HA с поворотно-наклонным позиционером KUKA DKP-400 и системой подачи технологических газов в зону наплавки. Образцы формировали в защитной герметичной камере из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона (Ar – 99,993 %; ГОСТ 10157-79), что обеспечивало стабильный процесс лазерной порошковой наплавки. Данная камера позволяет работать с магнием и обеспечивает создание контролируемой защитной газовой атмосферы.

При формировании образцов АТMg использовали газопорошковую смесь из порошка МПФ-4 и гелия – носителя материала для подачи его к месту наплавки. Газопорошковую смесь подавали в ванну для расплава из двух сопел модуля подачи. Через два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – аргон. Образцы формировали за 30 проходов с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм при скорости движения 5 мм/с с шагом 0,5 мм и мощности лазерного излучения 240 Вт. В результате ЛПН были получены образцы магния размерами 20 × 20 × 7 мм.

Подготовка поверхности образцов (стандартизация и удаление поверхностных дефектов) для экспериментов осуществлялась на шлифовально-полировальном станке Twinprep 5x (Allied High Tech Products, inc., США) с использованием карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с последовательным уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Далее образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

Базовый гетерооксидный слой формировали с помощью установки плазменного электролитического оксидирования с автоматизированным программным управлением. Оксидирование осуществлялось в двухкомпонентном СФ-электролите, содержащем 20 г/л Na_2SiO_3 и 5 г/л NaF. Поляризация образцов проводилась в составном биполярном режиме в два этапа. На первом анодная составляющая повышалась потенциодинамически от 0 до 280 В в течение 200 с. Скорость увеличения напряжения составила 1,4 В/с.

Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при –40 В. На втором этапе анодную и катодную составляющие изменяли потенциодинамически, соответственно, до напряжения 200 В и –10 В в течение 400 с. Скорость изменения напряжения

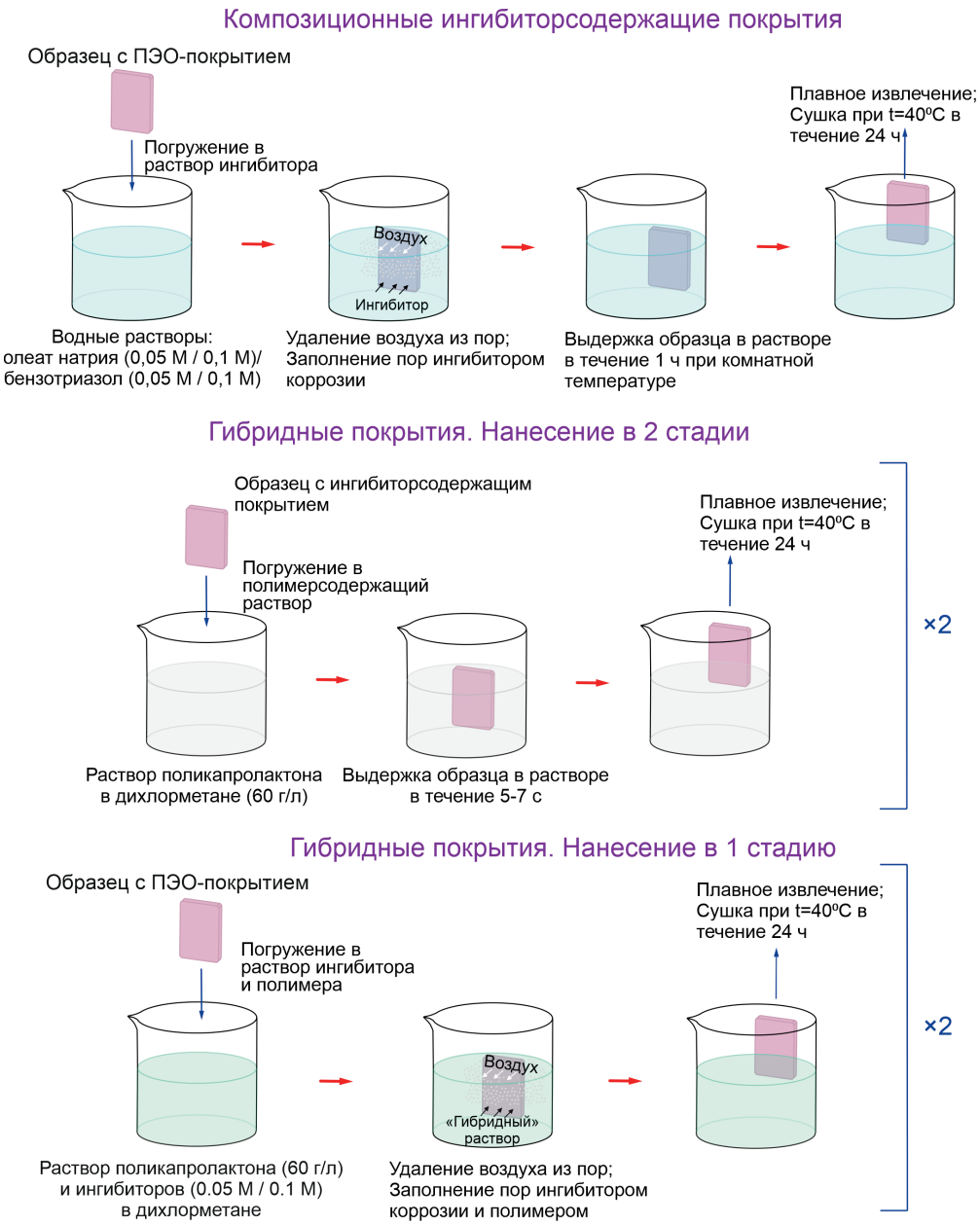


Рис. 3.1. Схема процессов формирования различных типов исследуемых покрытий

составила 0,2 В/с и 0,075 В/с соответственно. Коэффициент заполнения был равен 1. Далее образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

В результате данного эксперимента были созданы на основе ПЭО-слоя различные системы покрытий: одни содержали либо ингибитор коррозии, либо полимер – композиционные покрытия (КП), другие включали и ингибитор, и полимер – гибридные покрытия (ГП).

Импрегнирование ПЭО-слоя ингибиторами коррозии осуществлялось из водных растворов бензотриазола (BTA) и олеата натрия (NaOl). Каждый из ингибиторов растворяли в деионизированной воде в концентрациях 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Далее водородный показатель всех растворов доводили до нейтральных значений (7,0–7,3). В растворах олеата натрия нейтральность pH достигалась путем подкисления среды 0,1 М раствором HCl, в бензотриазолсодержащих растворах – путем подщелачивания гидроксидом натрия (NaOH). Образцы погружали в раствор, воздух из пор удаляли с использованием аппарата для вакуумного импрегнирования Epovac (Struers, Дания) для обеспечения наилучшего заполнения пор ПЭО-слоя ингибитором. Образцы выдерживали в растворах в течение 1 ч для повышения количества ингибитора в пористом поверхностном ПЭО-слое, а также для обеспечения адсорбции олеата натрия и бензотриазола на поверхности материала подложки в случае наличия сквозных пор в оксидном покрытии.

Для запечатывания полученных в результате импрегнирования микроконтейнеров с ингибиторами был приготовлен раствор поликапролактона (ПКЛ) (60 г/л) в дихлорметане. Поверхностный слой формировали путем погружения образца с ингибитором в раствор полимера, выдержки в течение 5–7 с и плавного извлечения. Полимер наносился двукратно. Между повторными нанесениями образцы сушили в сушильном шкафу при $t = 40$ °C в течение 24 ч. Таким образом, гибридное покрытие создавалось в две стадии.

В качестве альтернативы постадийному нанесению слоев были сформированы гибридные покрытия путем одностадийной обработки ПЭО-слоя раствором, содержащим олеат натрия и бензотриазол (концентрации каждого вещества составили 0,05 М и 0,1 М) на основе дихлорметана, а также 60 г/л поликапролактона. Модификация полученным раствором также осуществлялась с использованием аппарата вакуумного импрегнирования с целью извлечения воздуха из пор и наиболее полного внедрения ингибитора в гетероструктуру поверхностного слоя. Все полученные образцы после модификации были высушены в сушильном шкафу при $t = 40$ °C в течение 24 ч. Последовательность операций при формировании ингибитор- и полимерсодержащих слоев представлена на **рис. 3.1**.

Для проведения исследований были подготовлены образцы со следующими видами обработки:

ПЭО	Базовый ПЭО-слой (ПЭО)
КП-П	ПЭО + поликапролактон из раствора на основе дихлорметана (60 г/л)
КП-ОН 005/01	ПЭО + олеат натрия в водном растворе в концентрации 0,05 М или 0,1 М
КП-Б 005/01	ПЭО + бензотриазол в водном растворе в концентрации 0,05 М или 0,1 М

ГП-ОН 005/01-П	ПЭО + олеат натрия в водном растворе (0, 05/0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-Б 005/01-П	ПЭО + бензотриазол в водном растворе (0,05/0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-ОН 005/01(П)	ПЭО + олеат натрия (0,05/0,1 М) и поликапролактон (60 г/л) в растворе на основе дихлорметана
ГП-Б 005/01(П)	ПЭО + бензотриазол (0,05/0,1 М) и поликапролактон (60 г/л) в растворе на основе дихлорметана
АТMg+ПЭО	ПЭО-покрытие, сформированное на образце магния, полученном по аддитивной технологии
АТMg+КП ОН	ПЭО на АТMg + олеат натрия из водного раствора (0,1 М)
АТMg+КП Б	ПЭО на АТMg + бензотриазол из водного раствора (0,1 М)
АТMg+ГП ОН-П	ПЭО на АТMg + олеат натрия из водного раствора (0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
АТMg+ГП Б-П	ПЭО на АТMg + бензотриазол из водного раствора (0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана

3.1.1 Биосовместимые покрытия на поверхности сплава МА8

Химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Исследование морфологии полученных покрытий и распределение элементов по толщине образцов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X–MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для этого были подготовлены поперечные шлифы исследуемых образцов с покрытиями.

Поперечные шлифы были выполнены методом холодной заливки в эпоксидную смолу EpoxySet #145-20005 (Allied High Tech Products, inc., США). Диаметр формы для заливки FixiForm (Struers A/S, Дания) составил 30 мм. Дальше шлифы обработали на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания), используя, последовательно, шлифовальные круги для тонкого шлифования (SiC Foil, MD-Largo) и полировальные диски (MD-Mol, MD-Chem), а также алмазные суспензии DP-Suspension P с размерами абразива 9 и 3 мкм совместно с лубрикантом DP-Lubricant Brown и коллоидные суспензии для финального полирования OP-S NonDry.

На рис. **3.2 А-Ж** представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов и ЭДС-карты распределения элементов по толщине ПЭО-слоя полученных композиционных и гибридных покрытий.

Прочное керамикоподобное покрытие, сформированное путем плазменного электролитического оксидирования на поверхности деформируемого магниевого сплава МА8, характеризуется наличием большого количества пор и микродефектов (рис. 3.2а, А).

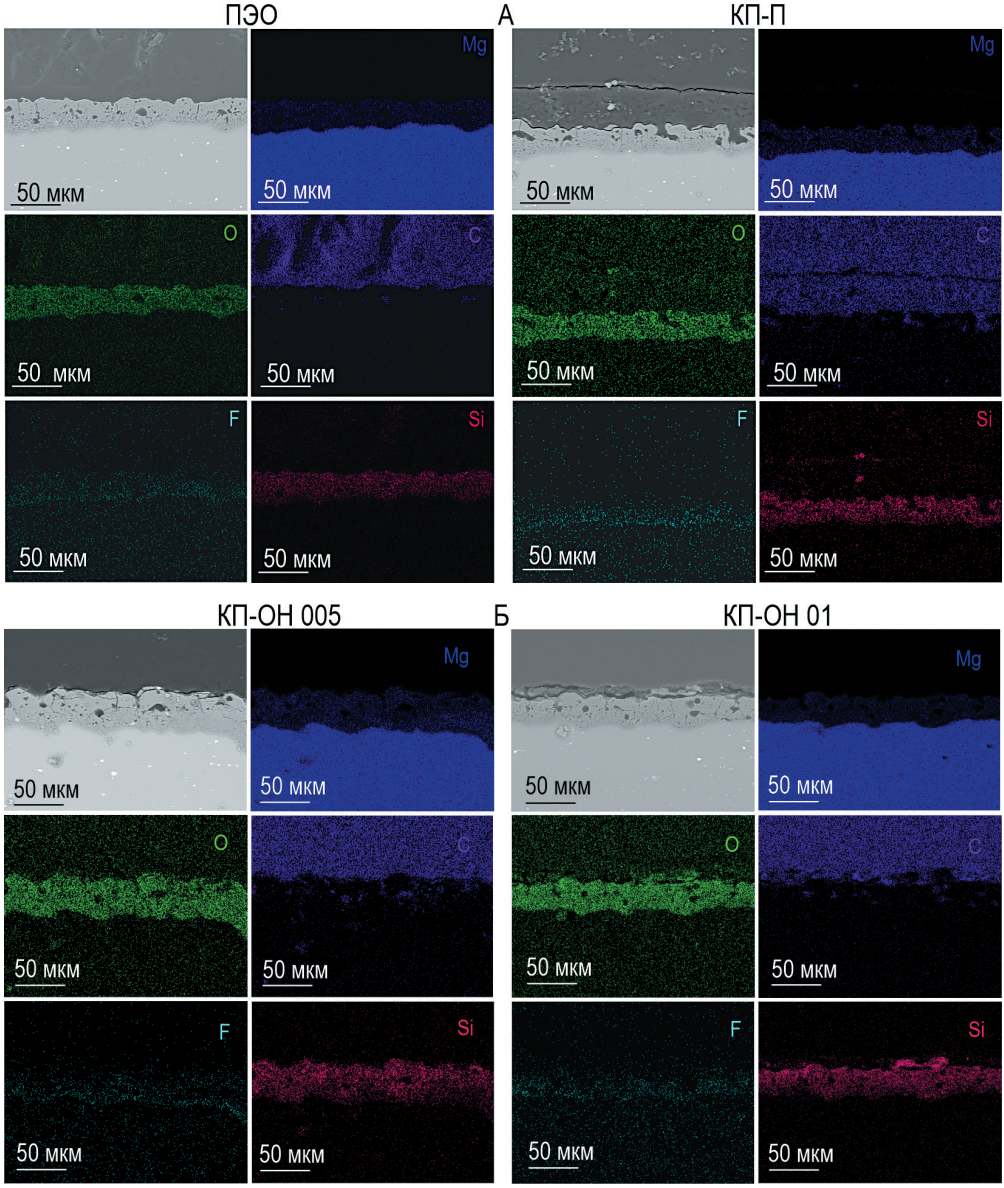


Рис. 3.2 А, Б. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными покрытиями: без ингибитора (А) и с ингибитором (Б). Использован ингибитор олеат натрия в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М).

В состав базового ПЭО-слоя входят соединения магния, кислорода, фтора и кремния, являющихся биологически значимыми элементами для человеческого организма.

Наличие ингибиторов коррозии в составе композиционных покрытий методом СЭМ–ЭДС-анализа не было установлено. Тем не менее, анализ результатов указывает

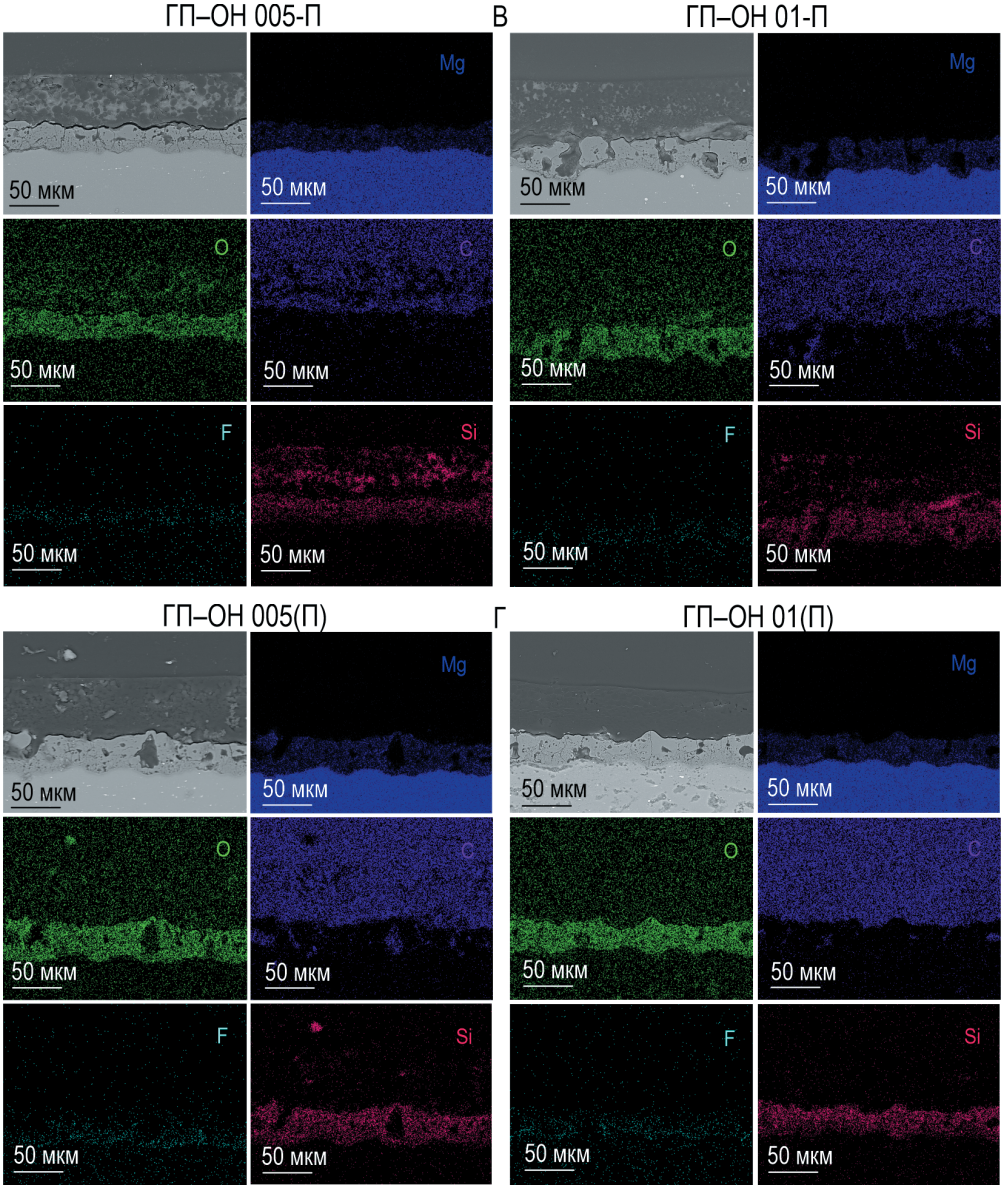


Рис. 3.2 В, Г. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными гибридными покрытиями. Использован ингибитор олеат натрия в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился либо после импрегнирования ингибитором (В), либо одновременно с ним (Г)

на высокую заполняемость пор ПЭО-покрытия полимерной компонентой. На поверхности и в порах ПЭО-слоя наблюдается присутствие модифицирующего вещества – поликапролактона. В результате данной обработки существенно снижается вероятность

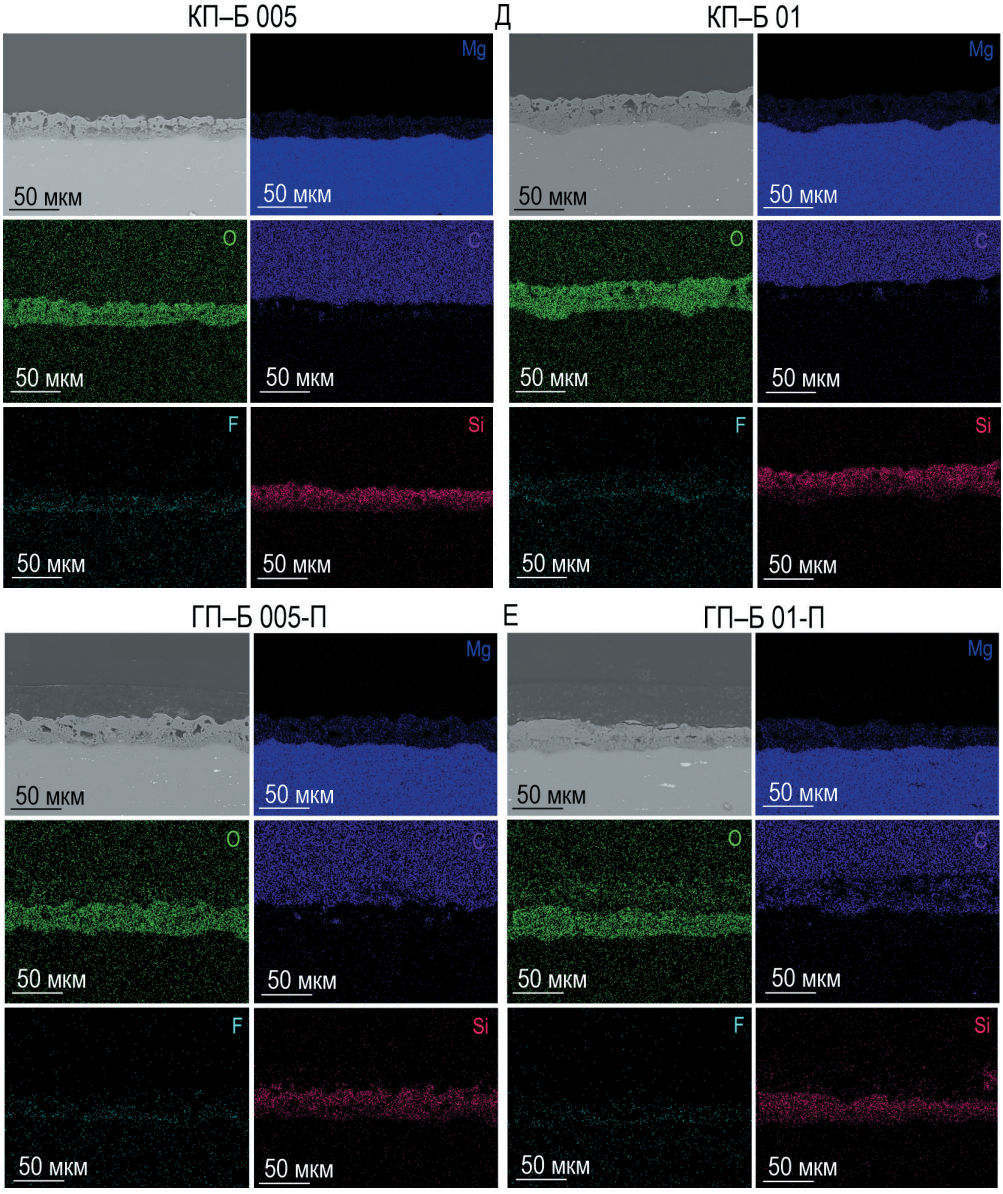


Рис. 3.2 Д, Е. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными композиционными (Д) и гибридными (Е) покрытиями. Использован ингибитор бензотриазол в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился после импрегнирования ингибитором

проникновения агрессивной разрушающей среды к магниевой подложке и, соответственно, повышается уровень коррозионной стойкости материала.

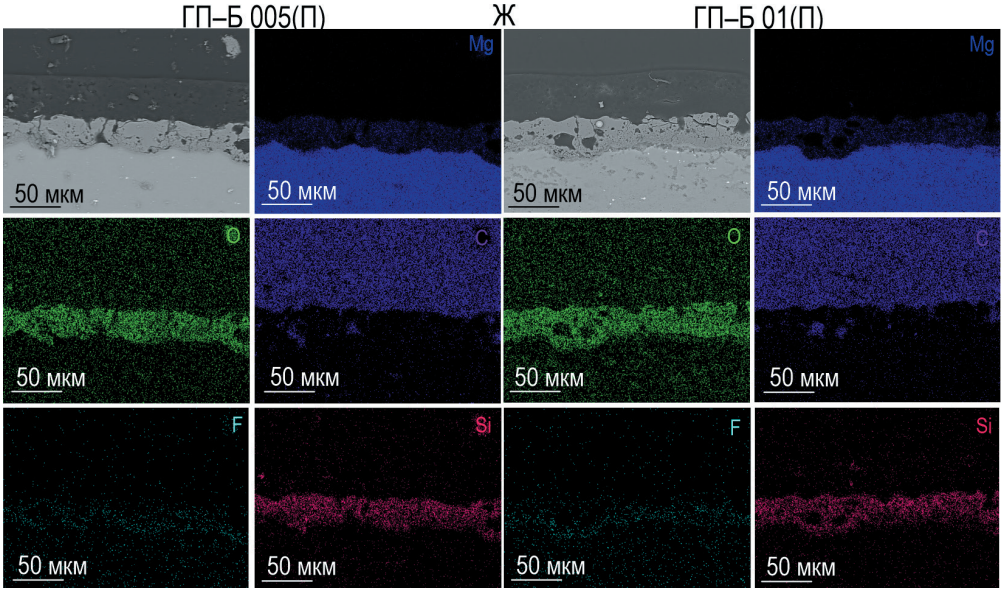


Рис. 3.2 Ж. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными гибридными покрытиями. Использован ингибитор бензотриазол в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился одновременно с импрегнированием ингибитором

Рентгенофазовый анализ образцов с ПЭО-покрытием проводился с использованием дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β-излучении. Снятие спектра осуществлялось в диапазоне 2θ = 4°–90° с шагом 0,01° при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Согласно данным, полученным методом РФА, в состав оксидных покрытий входит оксид магния – периклаз (MgO) и ортосиликат магния – форстерит (Mg_2SiO_4) (**рис. 3.3**). Присутствие магния (Mg) на дифрактограмме обусловлено проникновением рентге-

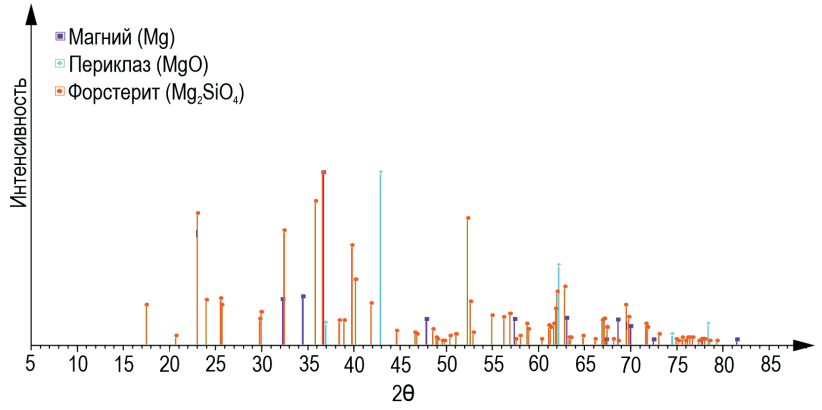


Рис. 3.3. Дифрактограмма образца с ПЭО-покрытием

новских лучей через ПЭО-слой – поскольку покрытие обладает низкой отражающей способностью и высокопористой структурой [10,406]. Это сочетание, характерное для ПЭО-слоев [407–409], объясняет наличие на спектре пиков, связанных с магниевой подложкой. Следует отметить, что металлический магний не может находиться в составе защитного слоя, поскольку процесс ПЭО реализуется в электролите при очень жестких условиях (температура и давление в искровом плазменном канале могут достигать 10 000 К и 100 МПа соответственно). Поэтому такой электрохимически активный металл, как магний, будет сразу же окисляться и входить в состав покрытия в виде оксида магния. Таким образом, данные ЭДС-анализа указывают на наличие Mg в виде оксида и силиката, что согласуется с результатами РФА.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была применена для точного химического анализа композиционного покрытия, сформированного на поверхности магниевого сплава МА8 с ПЭО-слоем, импрегнированным 0,1 М растворами бензотриазола и олеата натрия. Спектрометрический комплекс фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 был использован для исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось немонохроматическое излучение AlK_α с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для определения химического состава более глубоких слоев защитного покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена пучком Ar^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой толщиной около 5–10 нм.

Методом РФЭС были исследованы образцы с композиционным покрытием, обработанные бензотриазолом (КП-Б 01) и олеатом натрия (КП-ОН 01) (**рис. 3.4, 3.5; табл. 3.1**). В поверхностном слое образца КП-Б 01 до травления присутствует большое количество алифатического углерода (C–C, C–H при 285,0 эВ), обусловленное вероятным загрязнением поверхности (как следует из состава слоя после травления). Энергии связи при 400 и 399 эВ вызваны азотом как «пиррольного», так и «пиридинового» типов, что обусловлено присутствием в бензотриазоле данных гетероатомов. Значительное количество углерода при 286 эВ обусловлено связью C–N, характерной для структуры бензотриазола.

В покрытии установлены легирующие (Mn, Ce) и примесные (Zn) элементы сплава МА8, вошедшие в состав ПЭО-слоя. Присутствие натрия, фтора, кислорода и кремния обусловлено составом электролита и возможным образованием в составе защитного слоя силиката натрия и фторида магния. Данные соединения (в отличие от силиката магния и оксида магния) методом РФА могли быть не зафиксированы из-за их небольшой концентрации или присутствия в составе покрытия в рентгеноаморфном состоянии.

После стравливания верхнего слоя (контаминантов и части бензотриазола) в составе покрытия КП-Б 01 значительно увеличивается содержание кислорода, кремния и магния, существенно уменьшается содержание алифатического углерода. Полученный результат указывает на присутствие силиката магния, входящего в состав базового ПЭО-покрытия. Магний наряду с окисленной формой присутствует и в металлическом состоянии, что может свидетельствовать о наличии дефектов (сквозных или очень глубоких пор) в морфологической структуре покрытия, через которые рентгеновские лучи достигают магниевой подложки. Анализ экспериментальных данных позволяет сде-

лать вывод, что содержание основных элементов (C и N) и их состояние в верхнем слое КП-Б 01 согласуются со стехиометрией бензотриазола.

В покрытии образца КП-ОН 01 помимо высокой концентрации углерода, находящегося в алифатическом соединении, присутствует углерод с энергией связи 288 эВ, что обусловлено наличием окисленной формы (–C(O)O–). Энергия связи при 286 эВ соответствует расположенной рядом группе (–CH_2–, выделена в –C–C(O)O–), что согласуется со структурой олеата натрия. Как следует из спектров, и верхний слой (до травления), и нижележащий содержат в значительной мере кислород, натрий, что обусловлено составом ПЭО-слоя, а также присутствием ингибитора коррозии. Обнаружение кислорода с энергией связи 535 и 533 эВ указывает на наличие связей –O–C– и O=C–, характерных для олеата натрия.

Небольшое содержание магния свидетельствует о высокой сплошности слоя ингибитора на поверхности ПЭО-покрытия. Большое количество натрия (при сопоставлении с другими элементами, входящими в состав олеата натрия) указывает на формы, отличные от олеата натрия. Присутствие натрия обусловлено составом ПЭО-покрытия, принимая во внимание, что после травления содержание данного элемента возросло. При-

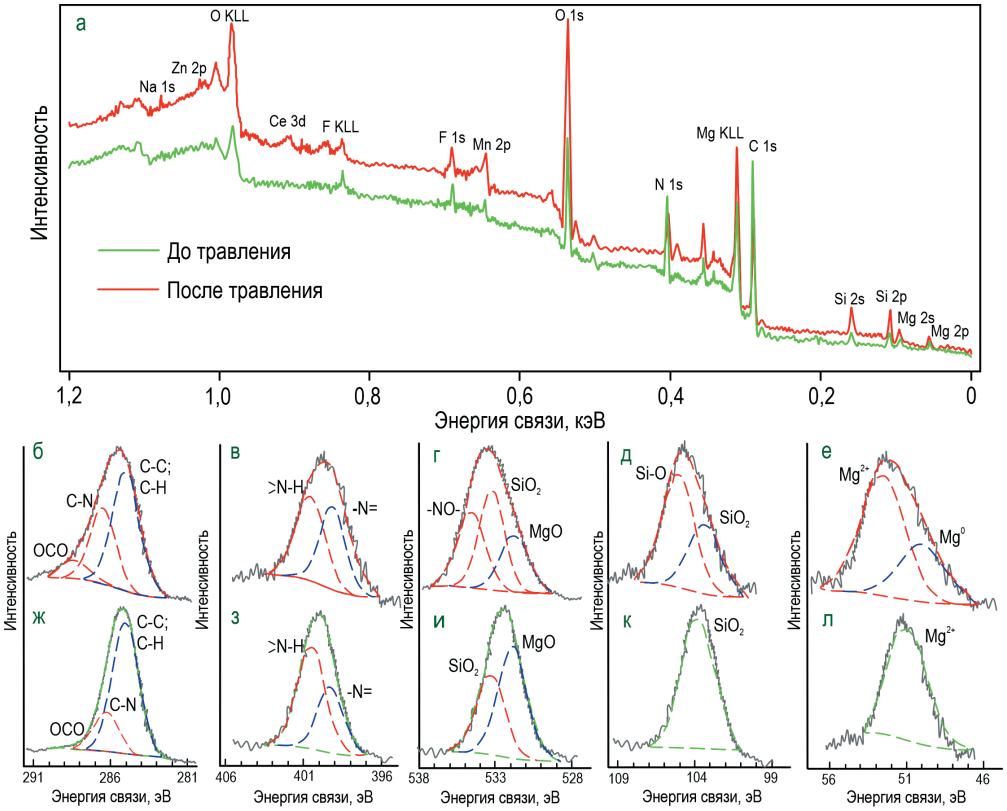


Рис. 3.4. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-Б 01 (а). Детальные спектры C 1s (б, ж), N 1s (в, з), O 1s (г, и), Si 2p (д, к), Mg 2p (е, л) до травления (нижняя панель) и после (верхняя)

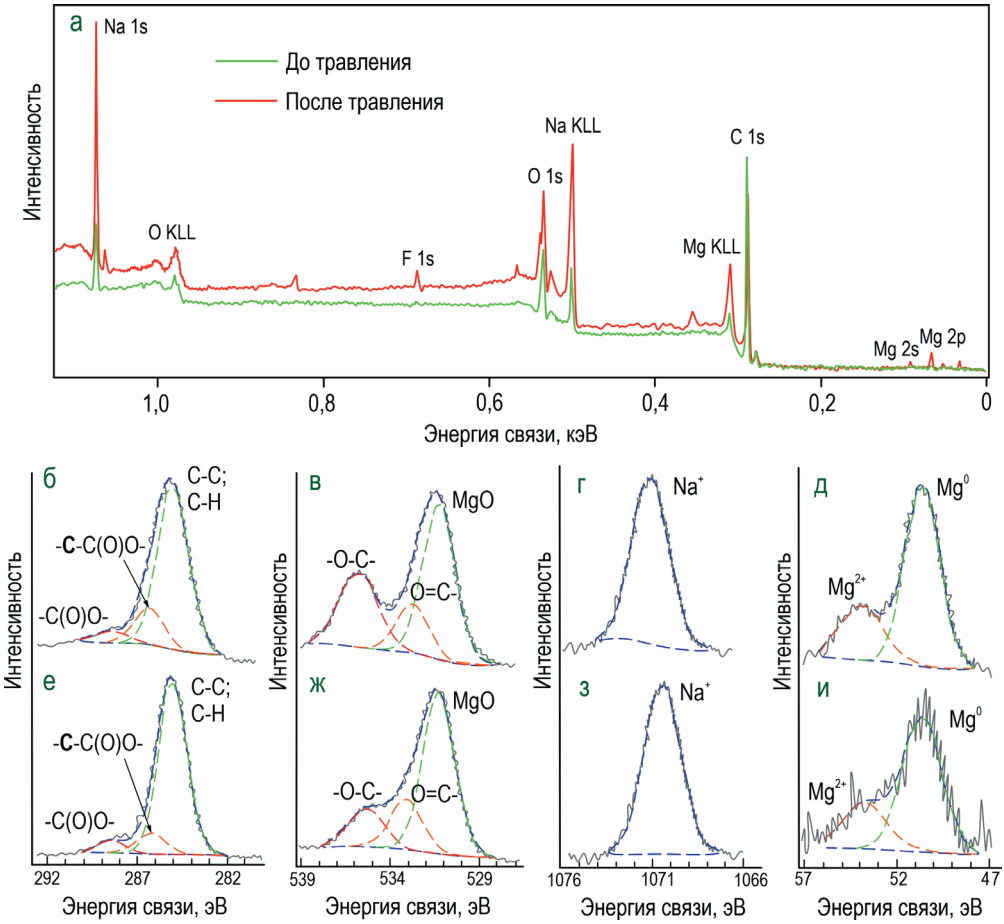


Рис. 3.5. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-ОН 01 (а). Детальные спектры C 1s (б, е), O 1s (в, ж), Na 1s (г, з), Mg 2p (д, и) до травления (нижняя панель) и после (верхняя)

мерно 4 ат.% натрия может находиться в составе олеата натрия. Если предположить, что весь кислород с энергией связи 535 эВ находится в олеате натрия, то $C_{63}H_{115,5}O_7Na_{3,5}$, по данным РФЭС, является одним из основных компонентов верхнего слоя покрытия КП-ОН 01, что близко по стехиометрии к олеату натрия.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) была использована для подтверждения импрегнирования ПЭО-покрытия ингибиторами коррозии (олеатом натрия и бензотриазолом). Распределение ингибитора в составе поверхностного слоя было оценено для образцов КП-ОН 01 и КП-Б 01. Спектры микрорамановского рассеяния были получены в диапазоне от 300 до 1450 $см^{-1}$ (для образца с покрытием, импрегнированным бензотриазолом) и от 300 до 3300 $см^{-1}$ (для образца с покрытием, импрегнированным олеатом натрия) на конфокальном спектрометре Alpha 500 (WITec, Germany) с помощью программного обеспечения WITec Control. Снятие спектра КР проводилось при исполь-

Таблица 3.1

Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхности образцов после обработки ПЭО-слоя бензотриазолом и олеатом натрия

Образец	Zn 2p	Na 1s	Ce 3d	F 1s	Mn 2p	O 1s			N 1s		C 1s			Si 2p		Mg 2p	
КП-Б 01	1021,6 (0,2)	1072,2 (0,6)	887,1 (0,2)	685,1 (1,8)	641,4 (1,1)	–	533,1 (9,2)	531,7 (8,2)	400,4 (10,0)	399,1 (4,7)	–	286,1 (14,7)	285.0 (39,1)	–	103,8 (4,2)	51,0 (6,0)	–
	1022,4 (0,4)	1072,8 (0,7)	887,0 (0,2)	686,8 (2,5)	642,1 (1,7)	534,5 (11,1)	533,0 (12,6)	531,5 (5,6)	400,6 (4,1)	399,2 (3,6)	–	286,4 (12,9)	285,0 (20,5)	105,1 (8,2)	103,4 (4,1)	52,4 (8,7)	49,8 (3,1)
КП-ОН 01	–	1070,4 (6,0)	–	–	–	535,3 (2,7)	533,0 (3,1)	531,3 (8,7)	–	–	288,4 (5,7)	286,2 (8,3)	285.0 (63,9)	–	–	53,3 (0,4)	50,7 (1,2)
	–	1071,3 (16,5)	–	–	–	535,9 (7,0)	532,6 (3,8)	531,2 (9,6)	–	–	288,4 (4,9)	286,2 (10,7)	285,0 (45,4)	–	–	53,9 (0,5)	50,6 (1,6)
Состояние атомов	Zn^{2+}	Na^{+}	Ce^{4+}	MeF	Mn^{4+}	–NO, –O–C–	SiO_2, O=C–	MgO	– N – l	= N –	C(O)O	C–N, C–C(O)O	C–C, C–H	Si–O	SiO_2	Mg^{2+}	Mg^{0}

Примечание. Первая строка – до травления, вторая – после аргонного травления в течение 10 мин.

зовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 30 мВ в течение 10 мин (60 накопленных спектров). Распределение олеата натрия и бензотриазола по поверхности ПЭО-слоя представлено в виде 2D-карт интенсивности. Карты построены в результате сканирования выбранного участка покрытия площадью 35 × 30 мкм (для образцов КП-ОН 01 и КП–Б 0,1), содержащих 35 × 35 спектров. В режиме сканирования время интегрирования при записи спектра было равно 1 с.

На **рис. 3.6а** представлен рамановский спектр бензотриазола. Спектр содержит полосы, характерные для данного ингибитора. Зафиксирован интенсивный характерный пик при 783 $см^{-1}$, отвечающий за так называемые «дышащие» колебания связей C=C бензольного кольца. Пики при 1008 $см^{-1}$ и 1023 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей (обусловленными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также δ(CH)) [410,411]. Пики при 1093 $см^{-1}$ и 1128 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям δ(NH) и δ(CH) соответственно. Узкий пик при 1203 $см^{-1}$ отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний ν(N–N–N) и деформационных колебаний δ(NH). Полоса при 1280 $см^{-1}$ характеризует валентные колебания скелетных связей, деформационные колебания δ(NH) и δ(CH). Пики при 630 $см^{-1}$ и 1390 $см^{-1}$ описывают торсионные и валентные колебания связей в триазольном кольце [410–412].

Метод КР в режиме сканирования исследуемого участка поверхности позволяет также определить на микроуровне распределение одного из компонентов, входящих в состав защитного слоя. Для установления интенсивности распределения бензотриазола по поверхности образца КП-Б 01 была построена 2D-карта при использовании фильтра в диапазоне спектра 750–850 $см^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для BTA («дышащие» колебания связей C=C бензольного кольца при 790 $см^{-1}$).

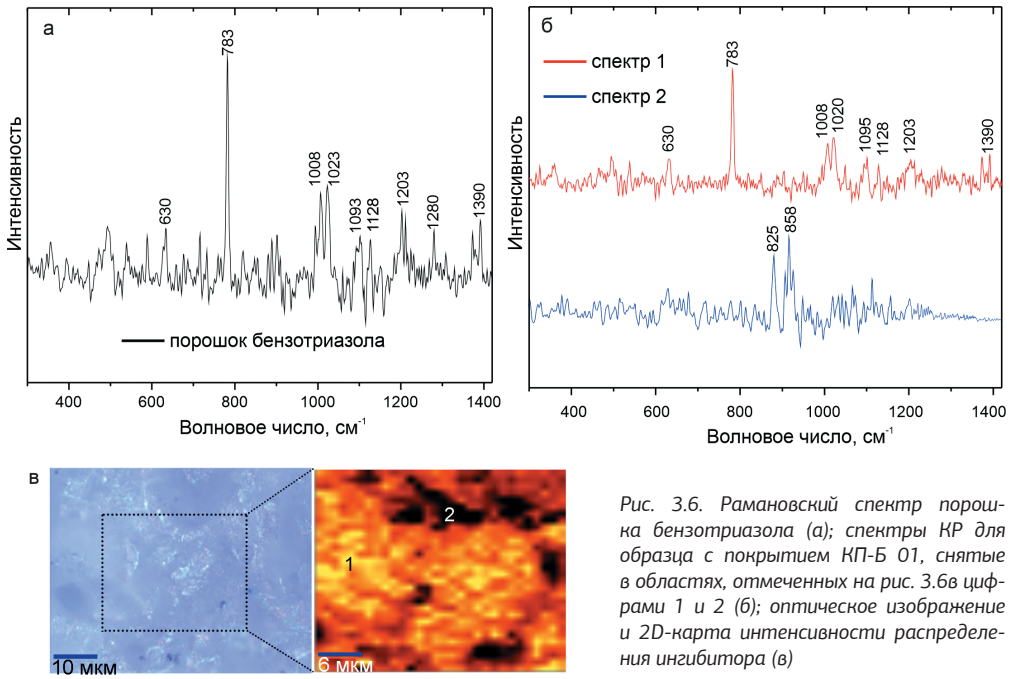


Рис. 3.6. Рамановский спектр порошка бензотриазола (а); спектры КР для образца с покрытием КП-Б 01, снятые в областях, отмеченных на рис. 3.6в цифрами 1 и 2 (б); оптическое изображение и 2D-карта интенсивности распределения ингибитора (в)

Оптическое изображение исследуемой области покрытия (выделена рамкой) и 2D-карта, отражающая распределение бензотриазола по поверхности ПЭО-слоя, представлены на рис. 3.6в. Цифрами 1 и 2 отмечены участки поверхности, соответствующие областям с высоким и низким содержанием ингибитора, в которых записаны спектры 1 и 2 на рис. 3.6б. Мы видим, что ингибитор равномерно распределен по поверхности покрытия. Площадь светлых зон (участков с высокой концентрацией бензотриазола) существенно выше, чем темных областей. Меньшая концентрация ингибитора, зарегистрированная в темных участках, может быть обусловлена сложной морфологией покрытия и осаждением большей части ингибитора в порах защитного слоя.

На спектре 1 хорошо различимы полосы при 630, 783, 1008, 1020, 1095, 1128, 1203 и 1390 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связей в бензотриазоле. При этом на спектре 2 представлены другие пики, при 825 и 858 $см^{-1}$, отвечающие за связи в тетраэдрических структурах силикатов [198,413], обусловленные наличием силиката магния, установленного методом РФА в составе ПЭО-слоя.

Спектр комбинационного рассеяния олеата натрия представлен на **рис. 3.7а**. Наличие широкого пика в диапазоне 2840–2940 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связи ν(C–H) (асимметричные валентные колебания (–CH_2–) при 2850 $см^{-1}$ и симметричные валентные колебания ν(–CH_3–) при 2930 $см^{-1}$) [414,415]. Пик при 1098 $см^{-1}$ соответствует торсионным колебаниям связи C–C в углеводородной цепи олеата натрия

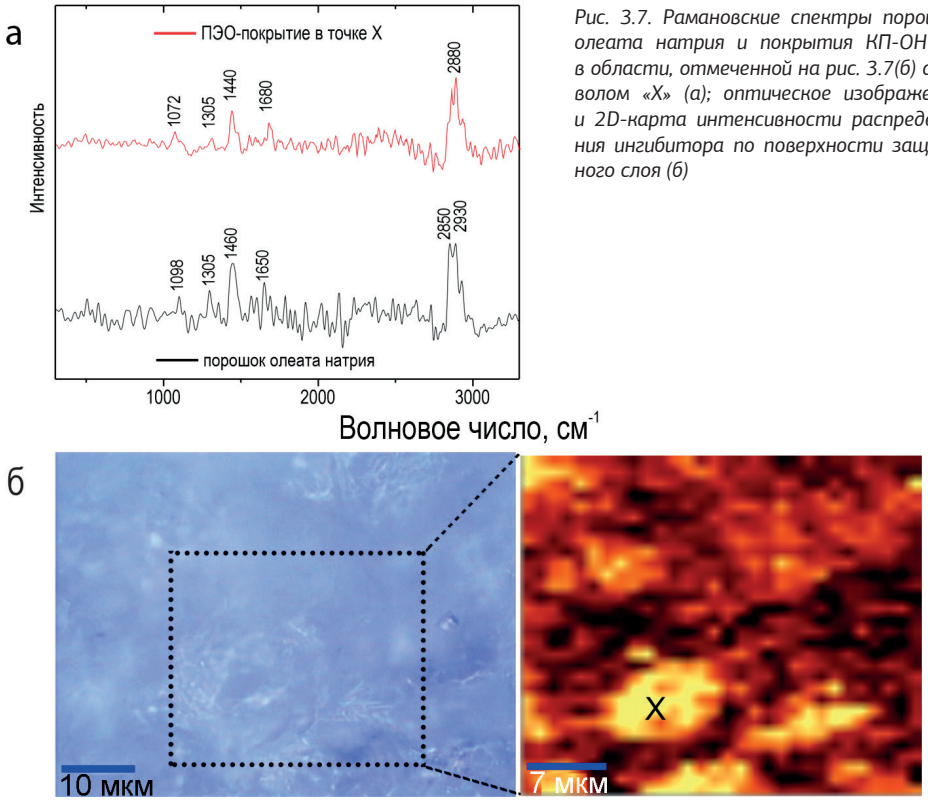


Рис. 3.7. Рамановские спектры порошка олеата натрия и покрытия КП-ОН 01 в области, отмеченной на рис. 3.7(б) символом «X» (а); оптическое изображение и 2D-карта интенсивности распределения ингибитора по поверхности защитного слоя (б)

[414]. Полосы при 1305 $см^{-1}$ и 1460 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям $\delta(CH_2)$ алифатической цепи олеата натрия [365,366]. Пик при 1650 $см^{-1}$ связан с валентным колебанием связи ν(C = O) [366].

На рис. 3.7б представлены оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и соответствующее распределение интенсивности олеата натрия для образца КП-ОН 01. Для построения 2D-карты использован диапазон 2770–2960 $см^{-1}$, соответствующий пикам, ответственным за валентные колебания связи ν(C–H) олеата натрия. Анализ экспериментальных данных указывает на высокую концентрацию олеата натрия на поверхности защитного слоя. Установлены зоны как с равномерным распределением олеата натрия, так и зоны, содержащие его агломераты, – светлые участки на карте интенсивности. Ингибитор коррозии на поверхности ПЭО-покрытия служит дополнительным барьерным слоем, что должно усилить антикоррозионные свойства образца.

На спектре КР представлены пики при 1072, 1305, 1440,1680 и 2880 $см^{-1}$, которые соответствуют олеату натрия. В отличие от аналогичного спектра для бензотриазола, полос, отвечающих за состав ПЭО-слоя, при анализе данных КР (в темной области, соответствующей меньшей концентрации NaOl) не было обнаружено. Это указывает на более высокую сплошность и толщину слоя NaOl в сравнении с пленкой BTA.

Электрохимические свойства защитных слоев

Предварительная оценка уровня защитных свойств полученных поверхностных слоев проводилась с использованием традиционных электрохимических методов – потенциодинамической поляризации (PDP), электрохимической импедансной спектроскопии (EIS), а также наблюдений динамики изменения электродного потенциала (OCP) образца во время выдержки его в растворе. Эксперименты проводились с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Электролитом служил раствор NaCl в концентрации 0,9 масс.%, противоэлектродом – платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет 0,197 В). Площадь исследуемой поверхности образца составила 1 $см^2$. Потенциал свободной коррозии образца E_C устанавливался путем предварительной выдержки образца в растворе электролита в течение 60 мин. Скорость развертки составила 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от E_C – 0,25 В до E_C + 0,5 В. Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность EIS-измерений в растворе хлорида натрия составила 23 ч. PDP-измерения проводились на различных образцах одного типа через 60 мин выдержки и после снятия последнего импедансного спектра (после 23 ч).

Для оценки величин потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C использовался алгоритм Левенберга–Марквардта (уравнение 1.5), как наиболее подходящий для описания электрохимических параметров металлов с оксидным слоем на поверхности (в частности магния и его сплавов) [133,369]. Моделирование процессов переноса заряда на границе раздела электрод/электролит осуществлялось при анализе EIS-спектра путем расчета оптимальных параметров соответствующих эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Олеатсодержащие покрытия

Исследовались образцы с ПЭО-слоем, композиционным полимерсодержащим (КП-П) и ингибиторсодержащими (КП-ОН 005/0,1, КП-ОН 01) покрытиями, а также образцы с четырьмя видами гибридных покрытий (ГП-ОН 005/01-П, ГП-ОН 005/01(П). На **рис. 3.8** представлены импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импе-

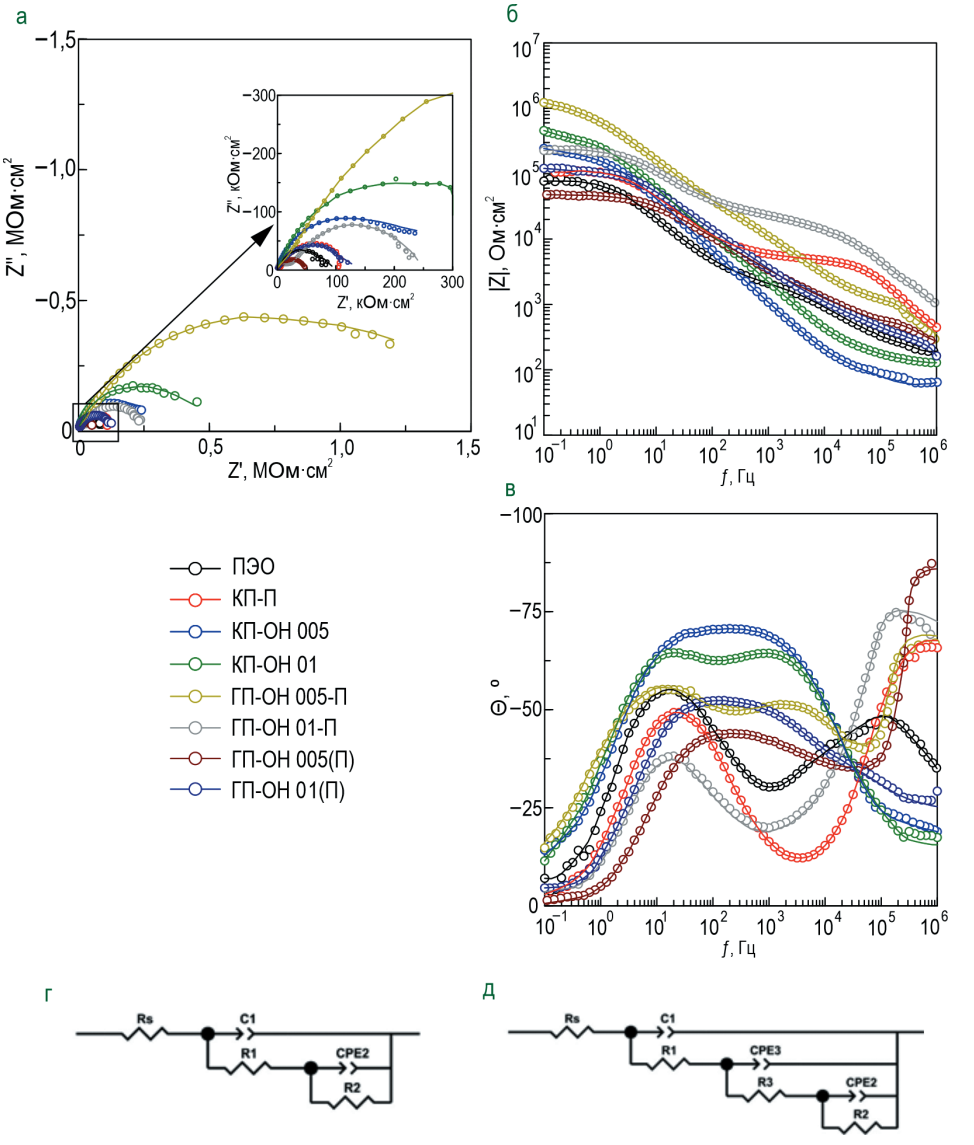


Рис. 3.8. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм (а) Найквиста и (б, в) Боде, после 1 ч выдержки образцов с олеатсодержащими покрытиями на магниевом сплаве МА8 в 0,9% растворе NaCl. (г, д) ЭЭС, используемые для моделирования полученных импедансных спектров

данса |Z| и фазового угла θ от частоты *f*) после 1 ч пребывания в 0,9% растворе NaCl. Также представлены графики изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (*f* = 0,1 Гц), в течение выдержки образца в растворе NaCl (**рис. 3.9**). Диаграммы зависимости фазового угла от частоты для всех образцов, кроме ГП-ОН 01(П), характеризуются наличием двух выраженных временных констант. В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем с двумя последовательно-параллельно соединенными *R*–*CPE*-цепочками (рис. 3.8г; **табл. 3.2**). Использование элемента *CPE* (элемент постоянного сдвига фазы) вместо элемента *C* (идеальная емкость) обусловлено неоднородностью исследуемых покрытий. Сочетание структурных элементов цепочки R_1–CPE_1 характеризует резистивную составляющую (R_1) пористой части ПЭО-слоя, обработанного ингибитором коррозии NaOl в различных концентрациях (КП-ОН 005, КП-ОН 01) и полимерной компонентой (КП-П, ГП-ОН 005-П, ГП-ОН 01-П) или ингибитор-полимерным раствором (ГП-ОН 005(П)), а также емкостную составляющую (CPE_1), отвечающую за толщину всего покрытия (включая пористую поверхностную часть). Элементы R_2–CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющие внутреннего подслоя (беспористой части покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

Для образцов с ГП-ОН 01(П) диаграммы зависимости θ–*f* имеют три выраженные временные константы. Поэтому использовалась ЭЭС с тремя последовательно-параллельно соединенными *R*–*CPE*-цепочками (рис. 3.8д; **табл. 3.3**). Объяснить это можно следующим образом. Ввиду ограниченной растворимости олеата натрия в дихлорметане, на поверхности исходных образцов ГП-ОН 005(П) и ГП-ОН 01(П) присутствуют нерастворенные частицы порошка NaOl. Вероятно, при контакте с электролитом при формировании покрытия частицы с поверхности образца переходят в раствор, что способствует изменению морфологии поверхностного слоя. Более того, растворенный

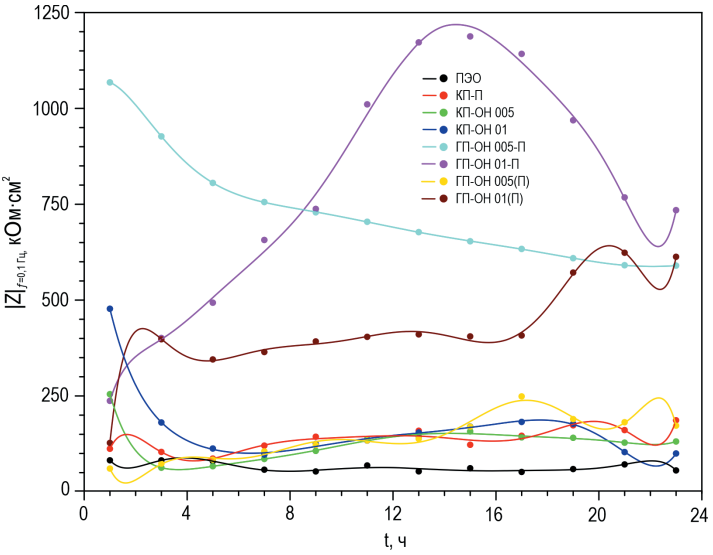


Рис. 3.9. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), в процессе выдержки образцов с различными типами NaOl-содержащих покрытий в растворе хлорида натрия

Таблица 3.2

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образца с ПЭО, КП-П и олеатсодержащими покрытиями во время выдержки в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ПЭО			
1	$8{,}41\cdot10^{-7}$	0,61	2 897	$6{,}46\cdot10^{-7}$	0,91	77 559
11	$5{,}78\cdot10^{-7}$	0,63	1 670	$1{,}21\cdot10^{-6}$	0,83	65 201
23	$4{,}53\cdot10^{-7}$	0,54	1 869	$2{,}23\cdot10^{-6}$	0,95	60 522
			КП-П			
1	$4{,}41\cdot10^{-9}$	0,84	5 229	$7{,}68\cdot10^{-7}$	0,78	112 710
11	$5{,}25\cdot10^{-9}$	0,82	9 178	$9{,}34\cdot10^{-7}$	0,75	112 040
23	$6{,}37\cdot10^{-9}$	0,80	11 011	$1{,}39\cdot10^{-6}$	0,63	160 000
			КП-ОН 005			
1	$4{,}09\cdot10^{-8}$	0,85	104	$7{,}53\cdot10^{-7}$	0,81	239 180
11	$8{,}81\cdot10^{-8}$	0,80	161	$1{,}56\cdot10^{-6}$	0,89	129 100
23	$1{,}68\cdot10^{-8}$	0,92	154	$1{,}68\cdot10^{-6}$	0,87	127 100
			КП-ОН 01			
1	$3{,}41\cdot10^{-7}$	0,81	19 223	$2{,}53\cdot10^{-7}$	0,81	405 580
11	$1{,}35\cdot10^{-6}$	0,89	8 326	$1{,}43\cdot10^{-6}$	0,35	137 430
23	$1{,}37\cdot10^{-6}$	0,89	11 514	$5{,}05\cdot10^{-6}$	0,37	93 942
			ГП-ОН 005-П			
1	$2{,}20\ 10^{-9}$	0,92	1 436	$4{,}21\cdot10^{-7}$	0,62	1 011 000
11	$4{,}23\ 10^{-9}$	0,90	1 442	$6{,}04\cdot10^{-7}$	0,73	699 990
23	$1{,}19\ 10^{-9}$	0,99	1 476	$6{,}69\cdot10^{-7}$	0,75	565 200
			ГП-ОН 01-П			
1	$2{,}71\cdot10^{-9}$	0,85	19 098	$5{,}44\cdot10^{-7}$	0,65	247 030
11	$2{,}40\cdot10^{-9}$	0,86	31 446	$5{,}08\cdot10^{-7}$	0,65	1 210 600
23	$2{,}45\cdot10^{-9}$	0,85	29 210	$5{,}93\cdot10^{-7}$	0,62	761 240
			ГП-ОН 005(П)			
1	$1{,}56\cdot10^{-9}$	0,99	614	$2{,}00\cdot10^{-6}$	0,57	56 211
11	$2{,}44\cdot10^{-9}$	0,93	1 706	$1{,}11\cdot10^{-6}$	0,62	141 110
23	$1{,}63\cdot10^{-9}$	0,95	3 211	$1{,}05\cdot10^{-6}$	0,60	165 810

в электролите ингибитор коррозии, предположительно, замедляет процессы протекания электрохимических реакций за счет последующего взаимодействия с поверхностью материала и/или адсорбции в порах покрытия. Набухание полимера в процессе выдержки образца в коррозионной среде могло также привести к частичной деградации верхнего слоя, отслаиванию и возможному запечатыванию пористой части покрытия. Совокупность данных факторов определяет появление третьей временной константы для образца с ГП-ОН 01(П), в отличие от образца с ГП-ОН 005(П), для которого влияние проникающего с поверхности покрытия ингибитора коррозии было незначительным ввиду существенно меньшей его концентрации (и, следовательно, лучшей растворимости в дихлорметане) и формирования более однородного исходного поверхностного слоя. Таким образом, для ГП-ОН 01(П) R_1–CPE_1-цепочка описывает сопротивление верхнего слоя

Таблица 3.3

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образца с гибридным олеатсодержащим покрытием ГП-ОН 01(П) во время выдержки в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2	CPE_3		R_3, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2		Q_3, См·см$^{-2}$·с^n	n_3	
1	$8{,}98\cdot10^{-9}$	0,88	312	$4{,}49\cdot10^{-7}$	0,68	124700	$3{,}79\cdot10^{-7}$	0,70	2 929
11	$6{,}29\cdot10^{-8}$	0,72	3187	$3{,}34\cdot10^{-7}$	0,85	406640	$4{,}79\cdot10^{-7}$	0,64	23 487
23	$6{,}33\cdot10^{-8}$	0,71	6155	$3{,}93\cdot10^{-7}$	0,83	692750	$3{,}63\cdot10^{-7}$	0,67	18 121

(учитывая сопротивление электролита в порах), формируемого ингибитором и полимером, осажденным на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя, а также отображает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2–CPE_2-цепочкой представлен малопористый подслой ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор-полимерный состав, а R_3–CPE_3 описывает высокопористую часть ПЭО-слоя, импрегнированную ингибитором и полимером и закрытую верхним полимер-ингибиторным слоем.

Для всех гибридных олеатсодержащих покрытий наблюдается незначительное изменение величин параметров Q (предэкспоненциальный множитель CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n\to0$) или емкости ($n\to1$)) в процессе выдержки образца (табл. 3.2, 3.3). Это свидетельствует о незначительном изменении морфологии, состава и свойств покрытия. Характер изменения значений сопротивления внешнего (R_1) и внутренних (R_2, R_3) слоев покрытия в процессе выдержки образца в агрессивной разрушающей среде свидетельствует о проявлении покрытиями свойств самозалечивания.

Сравнительная оценка уровня коррозионной стойкости сформированных поверхностных слоев позволяет говорить о положительном влиянии присутствия ингибитора коррозии в составе формируемых покрытий на их защитные свойства. Импрегнирование пор ПЭО-покрытия олеатом натрия в концентрациях 0,05 М (КП-ОН 005; $|Z|_{f=0,1Гц}$ = 242 810 Ом·см^2) и 0,1 М (КП-ОН 01; $|Z|_{f=0,1Гц}$ = 457 030 Ом·см^2) (**табл. 3.4**) способствует повышению модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в, соответственно, 3,2 и 5,9 раза по сравнению со значением данной величины для ПЭО-слоя без ингибитора ($|Z|_{f=0,1Гц}$ = 76 910 Ом·см^2). Тем не менее, непосредственный контакт модифицирующего агента с электролитом способствует преждевременному высвобождению ингибитора из пор оксидного слоя и, следовательно, снижению барьерных свойств ингибиторсодержащего покрытия. Это приведет к раннему снижению уровня коррозионной стойкости имплантата и, вероятно, частичной потере его механической целостности. Данные процессы могут негативно сказаться на протекании остеосинтеза. Это объясняет необходимость запечатывания нано- и микроконтейнеров с ингибитором биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном. В результате обработки покрытия КП-ОН 005 поликапролактоном (ГП-ОН 005-П) было зафиксировано существенное повышение уровня коррозионной защиты (рис. 3.8, 3.9; табл. 3.2, 3.3). Величина $|Z|_{f=0,1Гц}$ для данных поверхностных слоев составила 1 024 800 Ом·см^2, что в 9,7 раза больше величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте для КП-П ($|Z|_{f=0,1Гц}$ = 105 880 Ом·см^2, табл. 3.4).

Таблица 3.4

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров через 1 ч (верхняя строка) и после 23 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1\ Гц}$, Ом·см^2	*ЭИ, %*
ПЭО	220,70	218,18	$2,40\cdot10^{-6}$	–1,50	$1,99\cdot10^{4}$	76 910	–
	–	–	–	–	–	60 522	
КП-П	286,36	270,80	$7,55\cdot10^{-7}$	–1,46	$7,76\cdot10^{4}$	105 880	–
	346,87	237,49	$4,63\cdot10^{-7}$	–1,46	$1,32\cdot10^{5}$	177 130	
КП-ОН 005	238,73	141,02	$3,45\cdot10^{-7}$	–1,33	$1,12\cdot10^{5}$	242 810	85,6
	286,61	143,80	$7,34\cdot10^{-8}$	–1,37	$5,67\cdot10^{5}$	124 060	–
КП-ОН 01	105,31	205,36	$5,39\cdot10^{-8}$	–1,32	$1,55\cdot10^{6}$	457 030	97,8
	159,10	93,61	$4,26\cdot10^{-8}$	–1,38	$6,02\cdot10^{5}$	93 942	–
ГП-ОН 005-П	379,11	160,13	$6,11\cdot10^{-8}$	–1,44	$8,01\cdot10^{5}$	1 024 800	91,0
	139,35	76,63	$1,99\cdot10^{-8}$	–1,47	$1,08\cdot10^{6}$	565 150	95,7
ГП-ОН 01-П	181,39	115,64	$1,71\cdot10^{-8}$	–1,28	$1,80\cdot10^{6}$	225 960	97,7
	447,19	378,21	$2,98\cdot10^{-9}$	–1,07	$2,99\cdot10^{7}$	764 370	99,4
ГП-ОН 005(П)	151,41	171,59	$2,23\cdot10^{-7}$	–1,51	$1,57\cdot10^{5}$	56 227	70,4
	141,31	99,05	$6,43\cdot10^{-9}$	–1,29	$3,94\cdot10^{6}$	163 770	98,6
ГП-ОН 01(П)	108,59	105,48	$1,38\cdot10^{-8}$	–1,34	$1,68\cdot10^{6}$	124 470	98,2
	103,36	101,91	$6,23\cdot10^{-9}$	–1,29	$3,58\cdot10^{6}$	620 100	98,7

Наилучшей стойкостью среди олеатсодержащих покрытий характеризуется покрытие ГП-ОН 01-П (рис. 3.8, 3.9; табл. 3.2, 3.3). Наибольшая зафиксированная величина $|Z|_{f=0,1Гц}$ для данного типа покрытий составляет 1 140 200 Ом·см^2 (15 ч выдержки в растворе NaCl, рис. 3.9), что более чем в 9 раз превышает значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образца с КП-П (115 870 Ом·см^2). Покрытие ГП-ОН 01-П характеризуется также наибольшим значением поляризационного сопротивления после долговременной выдержки в агрессивной среде ($R_p = 2,99\cdot10^7$ Ом·см^2) (табл. 3.4).

На **рис. 3.10** представлено изменение рассчитанного полного (поляризационного) сопротивления (R_1+R_2+R_3) для исследуемых образцов. Данные, полученные в результате моделирования импедансных спектров, записанных при выдержке образцов в течение 23 ч выдержки в растворе NaCl, показывают, что защитные свойства образца с ПЭО-слоем со временем снизились из-за частичной деградации пористого покрытия. Незначительное увеличение общего сопротивления для образца КП-П можно объяснить набуханием полимерной компоненты в сформированном поверхностном слое. Однако антикоррозионные свойства полимерсодержащего композиционного покрытия не являются достаточными для обеспечения долговременной защиты материала от коррозии.

Образцы с композиционными покрытиями, содержащими ингибитор (КП-ОН 005, КП-ОН 01), в первый час эксперимента показали более высокий уровень защиты от коррозии, чем ПЭО и КП-П. Это можно объяснить проявлением эффекта активной антикоррозионной защиты при непосредственном контакте образца с агрессивной средой.

Результаты, полученные для гибридных покрытий, сформированных одностадийной обработкой образца с ПЭО-слоем в растворе ингибитора и полимера в дихлорме-

тане, свидетельствуют о меньшей эффективности ингибитора по сравнению с покрытиями, полученными посредством двухэтапного процесса. Следовательно, пропитка ПЭО-покрытия ингибитором с последующей полимерной обработкой обеспечивает более высокую антикоррозионную защиту, чем формирование на нем ПКЛ-слоя, содержащего ингибитор.

Гибридное покрытие с двухстадийной обработкой (ГП-ОН 005-П) характеризуется высокими защитными свойствами на ранней стадии его выдержки в электролите (1 ч, рис. 3.8–3.10). Это связано с высвобождением ингибитора коррозии из сформированных микроконтейнеров и проявлением свойств самовосстановления. Однако изменения значений полного сопротивления и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в течение 23 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl говорят о происходящем со временем значительном снижении коррозионной стойкости образца ГП-ОН 005-П, что обусловлено недостаточной концентрацией ингибитора в данной системе. Низкая концентрация ингибитора в порах ПЭО-покрытия может быть также связана с его частичным выходом в раствор при формировании полимерного слоя.

Динамика же изменения уровня защитных свойств образца с концентрацией ингибитора 0,1 М при длительном контакте образца с агрессивной средой (рис. 3.8–3.10) свидетельствует о наиболее ярком проявлении свойств самозалечивания среди всех исследуемых покрытий, содержащих NaOl.

Таким образом, данный метод формирования гибридных покрытий в большей степени подходит для защиты биорезорбируемых изделий из магниевых сплавов. На начальном этапе испытаний (через 1 ч выдержки) наблюдается частичная деградация слоя ПКЛ с последующим постепенным высвобождением ингибитора из пор (11 ч выдержки), что приводит к значительному повышению уровня антикоррозионной защиты (рис. 3.10). Согласно данным работы [416], надкостница первоначально формирует и стабилизирует костный дефект через 10 дней после повреждения кости (фаза костеобразования) перед началом заключительной фазы – костного ремоделирования. Соответственно, отложенный эффект повышения уровня коррозионной стойкости барьерного слоя будет способствовать наиболее продолжительному сохранению механической

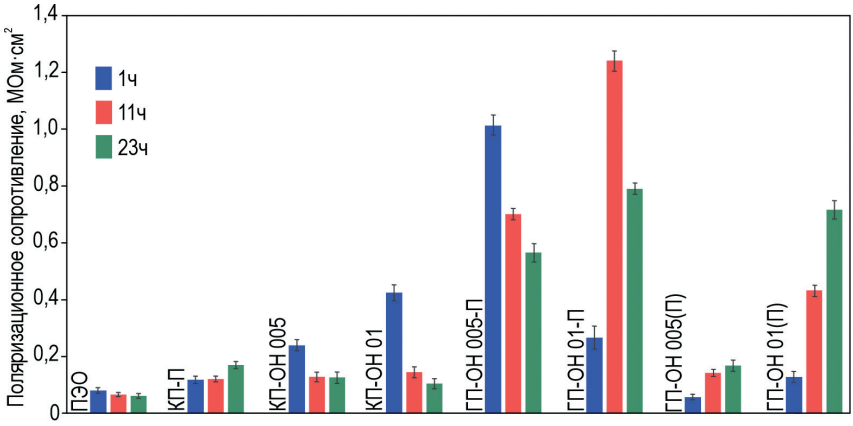


Рис. 3.10. Изменение значений поляризационного сопротивления для образцов с защитными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

целостности имплантата, что позволит минимизировать механические напряжения формируемой ткани на границе с имплантатом [279,417].

Результаты оценки уровня защитных свойств формируемых поверхностных слоев методом потенциодинамической поляризации отражены на **рис. 3.11** и в табл. 3.4. Из сравнительного анализа полученных данных также можно сделать вывод о том, что гибридные ингибиторсодержащие покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость среди всех исследуемых защитных слоев. Образцы с этими покрытиями ха-

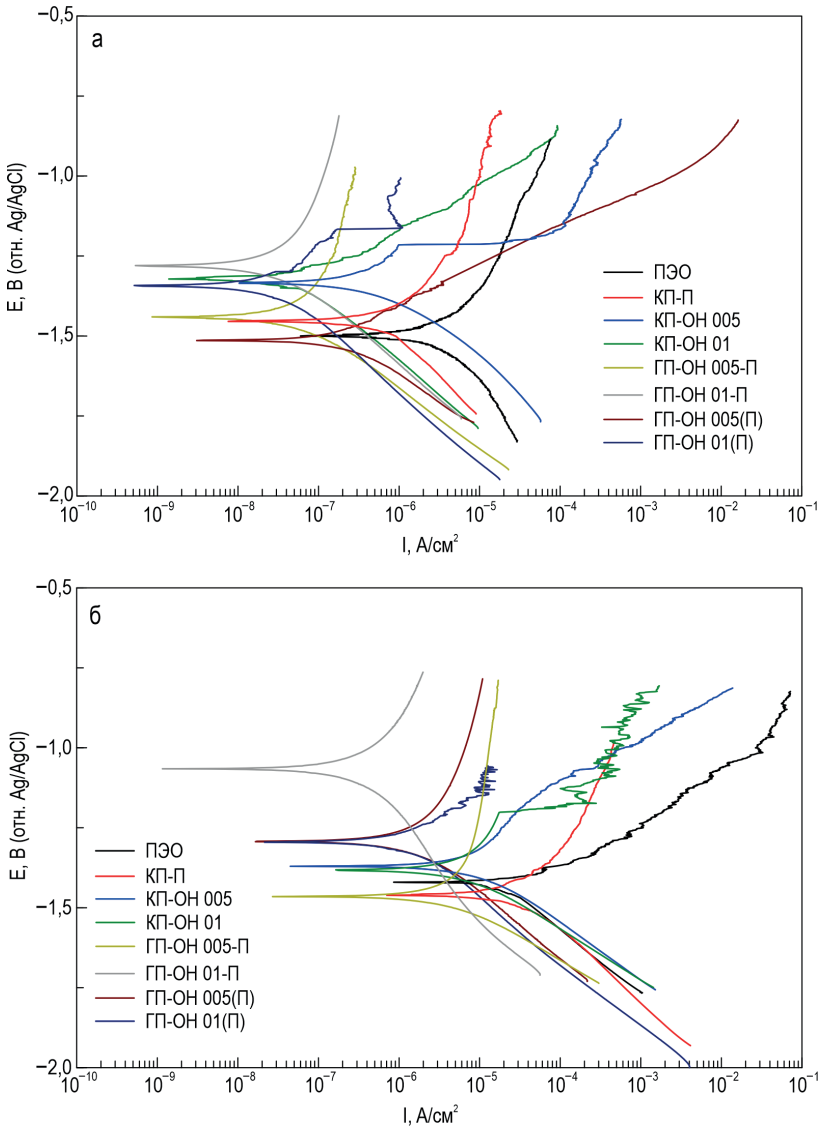


Рис. 3.11. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 23 ч (б) выдержки исследуемых образцов в 0,9% растворе NaCl

рактеризовались наименьшей плотностью тока коррозии и самыми высокими значениями модуля импеданса на частоте 0,1 Гц после 1 ч и 23 ч выдержки, а также наибольшей эффективностью ингибитора, которая достигала 99,4 % после 23 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl (табл. 3.4).

Бензотриазолсодержащие покрытия

Эволюция уровня коррозионной стойкости исследуемых образцов с защитными поверхностными слоями в процессе выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия в течение 23 ч показана на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде, а также в динамике изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, во время выдержки образца в исследуемой среде (**рис. 3.12, 3.13**).

Для композиционных бензотриазолсодержащих покрытий (КП-Б 005/01) диаграммы Боде, отражающие зависимость фазового угла θ от частоты f, характеризуются наличием одной выраженной временной константы. Это свидетельствует о формировании равномерного поверхностного слоя путем заполнения пор базового ПЭО-покрытия ингибитором коррозии. Поэтому моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием ЭЭС с одной *R–CPE*-цепочкой с параллельным соединением элементов (рис. 3.12г). Следует отметить, что моделирование импедансных спектров с помощью ЭЭС с двумя *R–CPE*-цепочками приводило к снижению точности проводимых расчетов. Использование элемента постоянного сдвига фаз *CPE* вместо идеальной емкости *C*, как и в случае олеатсодержащих покрытий, обусловлено их неоднородностью. Данная конфигурация структурных элементов (*R–CPE*) характеризует сопротивление (*R*) покрытия, импрегнированного бензотриазолом, и емкостное поведение (*CPE*) всего поверхностного слоя.

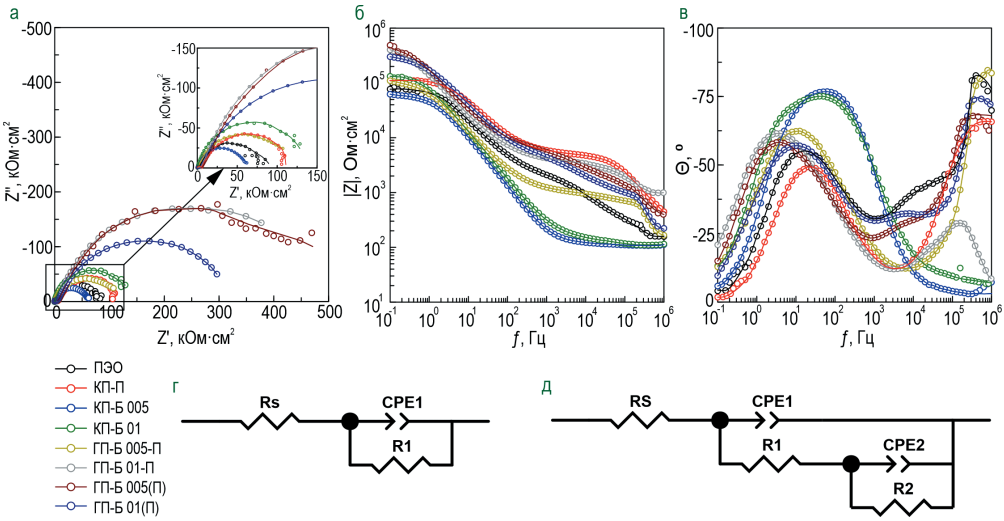


Рис. 3.12. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм (а) Найквиста и (б, в) Боде, после 1 ч выдержки образцов с БТА-содержащими покрытиями на магниевом сплаве МА8 в 0,9% растворе NaCl. Для сравнения приведены спектры образцов с ПЭО- и КП-П-покрытиями. (г, д) ЭЭС, используемые для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Для гибридных бензотриазолсодержащих покрытий диаграммы зависимости θ–*f* отображают наличие двух выраженных временных констант, что обусловливает моделирование импедансных спектров при помощи ЭЭС с двумя последовательно-параллельно соединенными *R*–*CPE*-цепочками (рис. 3.12д). Комбинация структурных элементов цепочки R_1–CPE_1 характеризует резистивную составляющую (R_1) пористой части ПЭО-слоя, обработанного или ингибитором коррозии ВТА в концентрациях 0,05/0,1 и полимерной компонентой (КП-П, ГП-Б 005/01-П), или ингибитор-полимерным раствором (ГП-Б 005/01(П)), а также емкостной характер (CPE_1) всего поверхностного слоя (для всех типов покрытий). Элементы R_2–CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденные на дне пор ингибитор и полимер. Для образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями характерны незначительные изменения значений предэкспоненциального множителя *Q* и показателя степени *n* в течение всего времени выдержки образца, что свидетельствует о незначительном изменении морфологии, состава и свойств поверхностных слоев. Гибридные покрытия показывают существенное увеличение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия в результате модификации пор базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии и полимером. Волнообразная динамика изменения данных параметров во времени выдержки образца (поочередное увеличение и снижение) в растворе хлорида натрия свидетельствует о проявлении сформированными покрытиями свойств самозалечивания (**табл. 3.5**). Начальное общее сопротивление защитного ПЭО-покрытия R_1+R_2 (80 кОм·см^2, табл. 3.2) увеличилось на 47 % после обработки полимером (118 кОм·см^2, табл. 3.2) и на 78 % после обработки ингибитором (142 кОм·см^2, табл. 3.5). Формирование гибридного покрытия обеспечивает увеличение R_1+R_2 в диапазоне 51–642 % (121–594 кОм·см^2, табл. 3.5).

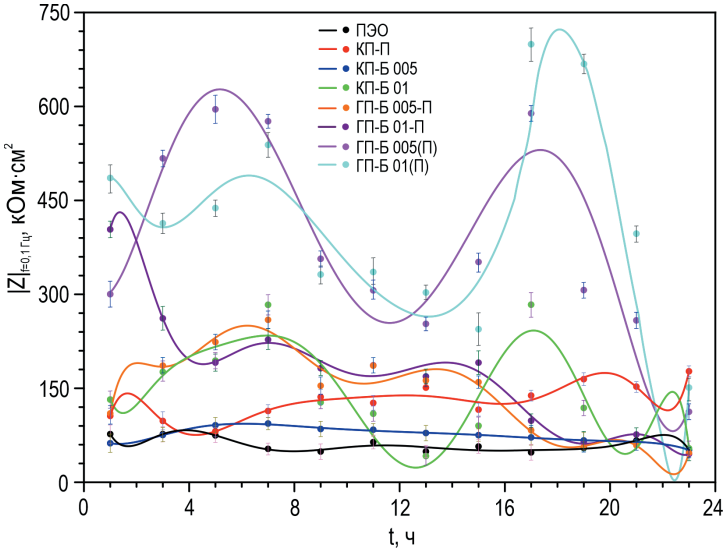


Рис. 3.13. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, во время выдержки образцов с различными типами ВТА-содержащих покрытий в растворе хлорида натрия. Погрешность измеряемых параметров не превышала 10 %.

Таблица 3.5

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными бензотриазолсодержащими покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
КП-Б 005						
1	$2{,}30\cdot10^{-6}$	0,90	59 935			
11	$2{,}26\cdot10^{-6}$	0,92	82 164			
23	$2{,}60\cdot10^{-6}$	0,93	46 528			
КП-Б 01						
1	$2{,}23\cdot10^{-6}$	0,85	142 730			
11	$2{,}26\cdot10^{-6}$	0,86	160 080			
23	$2{,}63\cdot10^{-6}$	0,86	60 707			
ГП-Б 005-П						
1	$2{,}53\cdot10^{-9}$	0,95	964	$2{,}81\cdot10^{-6}$	0,78	119 850
11	$1{,}79\cdot10^{-9}$	0,97	1 103	$3{,}10\cdot10^{-6}$	0,77	199 280
23	$1{,}82\cdot10^{-9}$	0,98	834	$4{,}32\cdot10^{-6}$	0,72	60 332
ГП-Б 01-П						
1	$4{,}44\cdot10^{-8}$	0,72	3 198	$1{,}61\cdot10^{-6}$	0,76	534 870
11	$1{,}34\cdot10^{-7}$	0,65	3 193	$1{,}75\cdot10^{-6}$	0,81	215 100
23	$1{,}40\cdot10^{-7}$	0,67	1 900	$2{,}19\cdot10^{-6}$	0,78	69 936
ГП-Б 005(П)						
1	$3{,}54\cdot10^{-8}$	0,75	4 549	$1{,}39\cdot10^{-6}$	0,71	589 900
11	$9{,}09\cdot10^{-8}$	0,66	11 180	$1{,}31\cdot10^{-6}$	0,71	335 400
23	$1{,}18\cdot10^{-7}$	0,65	4 720	$1{,}69\cdot10^{-6}$	0,67	129 170
ГП-Б 01(П)						
1	$4{,}37\cdot10^{-7}$	0,58	4 559	$8{,}28\cdot10^{-7}$	0,75	362 120
11	$7{,}71\cdot10^{-8}$	0,66	11 719	$9{,}69\cdot10^{-7}$	0,73	584 540
23	$1{,}53\cdot10^{-8}$	0,77	9 016	$1{,}64\cdot10^{-6}$	0,67	473 270

Сравнительная оценка уровня защитных свойств исследуемых покрытий подтвердила положительное влияние бензотриазола в качестве ингибитора коррозии на устойчивость формируемых слоев к протеканию коррозионных процессов. Величина $|Z|_{f=0,1Гц}$ для покрытий ГП-Б 01-П (403 650 Ом·см^2, **табл. 3.6**) более чем в 3 раза больше значения данного параметра для КП-П (105 880 Ом·см^2, табл. 3.4). Следует отметить, что для ГП-Б 005-П не было зафиксировано интенсивного повышения электрохимической стойкости, что, вероятно, связано с недостаточной концентрацией ингибитора в составе покрытия. Наиболее очевидные свойства самозалечивания и, соответственно, наилучшую коррозионную стойкость ВТА-содержащие образцы, в отличие от олеат-содержащих, проявили при одноступенчатой обработке раствором, содержащим полимер с ингибитором на основе дихлорметана (**рис. 3.13**). Наибольшее значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ зафиксировано для образца с ГП-Б 01(П) (699 190 Ом·см^2 после 17 ч выдержки в растворе NaCl, рис. 3.13), оно в 5 раз превышает величину $|Z|_{f=0,1Гц}$, измеренную на аналогичном этапе выдержки для образца КП-П (138 390 Ом·см^2).

Сравнительная оценка результатов электрохимических испытаний методом потенциодинамической поляризации подтвердила эффективность предложенного спосо-

Таблица 3.6

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и после 23 ч выдержки образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями в 0,9% растворе NaCl

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2	*ЭИ*, %
КП-Б 005	263,46 932,66	145,81 137,04	$5,56\cdot10^{-7}$ $5,32\cdot10^{-7}$	–1,49 –1,49	$7,35\cdot10^{4}$ $9,93\cdot10^{4}$	61 301 51 596	77 –
КП-Б 01	158,29 557,88	97,51 161,15	$1,46\cdot10^{-7}$ $1,30\cdot10^{-7}$	–1,44 –1,38	$1,79\cdot10^{5}$ $4,18\cdot10^{5}$	132 050 54 112	94 –
ГП-Б 005-П	565,54 479,06	202,45 195,30	$3,58\cdot10^{-7}$ $1,02\cdot10^{-7}$	–1,45 –1,30	$1,81\cdot10^{5}$ $5,90\cdot10^{5}$	109 830 46 714	52 78
ГП-Б 01-П	484,14 599,30	204,88 199,76	$1,66\cdot10^{-7}$ $4,97\cdot10^{-8}$	–1,44 –1,27	$3,77\cdot10^{5}$ $1,29\cdot10^{6}$	403 650 45 042	78 89
ГП-Б 005(П)	384,80 1026,80	181,46 218,04	$1,00\cdot10^{-7}$ $5,27\cdot10^{-8}$	–1,43 –1,34	$5,34\cdot10^{5}$ $1,48\cdot10^{6}$	485 760 515 040	87 89
ГП-Б 01(П)	483,89 452,04	274,71 178,09	$3,43\cdot10^{-8}$ $3,02\cdot10^{-8}$	–1,22 –1,35	$2,22\cdot10^{6}$ $1,84\cdot10^{6}$	300 280 112 470	95 93

ба формирования ингибиторсодержащих поверхностных слоев (табл. 3.6). Величина плотности тока коррозии I_C гибридных покрытий после 23 ч выдержки образца в 0,9% растворе NaCl незначительно увеличивалась, а в некоторых случаях существенно снижалась. Самый высокий уровень антикоррозионной защиты установлен для образца с покрытием ГП-Б 01(П): $I_C = 3,02\cdot10^{-8}$ А·см$^{-2}$, $R_p = 1,84\cdot10^{6}$ Ом·см^2 (после 24 ч выдержки). Данному образцу свойственно наибольшее рассчитанное значение эффективности ингибитора (*ЭИ*) – 95 %.

Долговременные испытания в растворе Хэнкса

Для моделирования коррозионного поведения образцов с защитными покрытиями в средах, воспроизводящих плазму крови [419], долговременные электрохимические испытания были проведены в растворе Хэнкса (Hank`s Balanced Salt Solution, HBSS), который используется в качестве буфера в средах для культивирования клеток млекопитающих. Тесты в HBSS (Gibco, Великобритания, #14025) проводились в течение 7 сут. Запись импедансных спектров первые двое суток осуществлялась каждые 2 ч, далее – каждые 4 ч.

Результаты предварительной оценки уровня электрохимической активности образцов с гибридными олеат натрия и бензотриазол содержащими слоями (ГП-ОН 01-П и ГП-Б 01-П) методом потенциодинамической поляризации представлены на **рис. 3.14** и в **табл. 3.7**. Согласно приведенным данным, эти гибридные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия характеризуются повышенной стойкостью к протеканию коррозионных процессов в физиологическом растворе. Величина плотности токов коррозии I_C для образца с ГП-ОН 01-П после 1 ч выдержки в HBSS составляла $1,29\cdot10^{-8}$ А·см$^{-2}$, что в 69 раз ниже, чем для образца с ГП-Б 01-П ($I_C = 8,90\cdot10^{-7}$ А·см$^{-2}$). На антикоррозион-

ные свойства защитного слоя может влиять толщина поверхностного слоя ингибитора, образованного в процессе формирования гибридного покрытия. В случае импрегнирования покрытия NaOl толщина слоя ингибитора была выше, чем слоя BTA, вследствие различной растворимости ингибиторов в воде (10 г/л и 100 г/л для бензотриазола и олеата натрия соответственно).

После 7-суточной выдержки образцов в растворе Хэнкса величина I_C для образца с ГП-ОН 01-П повышается незначительно ($5{,}68 \cdot 10^{-8}$ А·см$^{-2}$), а для ГП-Б 01-П даже снижается ($I_C = 3{,}12 \cdot 10^{-8}$ А·см$^{-2}$) в сравнении с соответствующими значениями, полученными до выдержки в агрессивной среде (рис. 3.14б; табл. 3.7). Это свидетельствует о проявлении полученными поверхностными слоями свойств самозалечивания. Такие гибридные покрытия обеспечат стабильную и долговременную реализацию механизма активной защиты магниевого сплава МА8 от разрушительного внешнего воздействия.

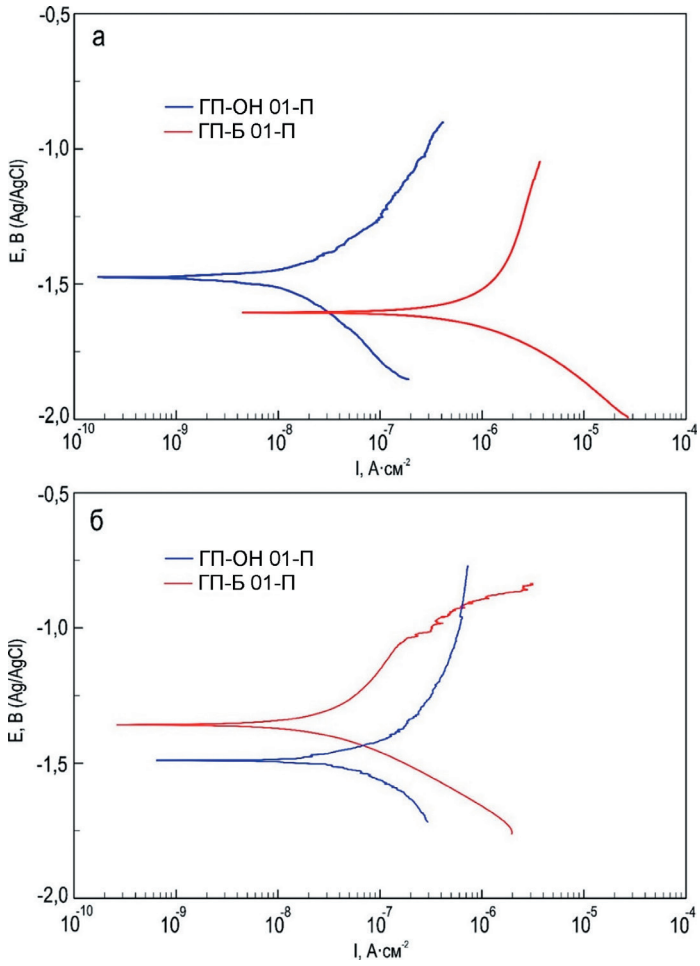


Рис. 3.14. Поляризационные кривые, полученные для образцов с гибридными покрытиями после 1 ч (а) и 7 сут (б) выдержки образцов с различными типами покрытий в растворе Хэнкса

Таблица 3.7

Расчетные параметры поляризационных кривых, полученных для образцов с гибридными покрытиями после 1 ч (верхняя строка) и 7 сут выдержки в растворе HBSS

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ГП-ОН 01-П	258,36	307,41	$1,29\cdot10^{-8}$	–1,49	$4,72\cdot10^{6}$	$9,39\cdot10^{6}$
	276,28	245,43	$5,68\cdot10^{-8}$	–1,50	$9,94\cdot10^{5}$	$2,03\cdot10^{6}$
ГП-Б 01-П	664,50	230,31	$8,90\cdot10^{-7}$	–1,61	$8,36\cdot10^{4}$	$7,82\cdot10^{5}$
	404,16	187,48	$3,12\cdot10^{-8}$	–1,36	$1,78\cdot10^{6}$	$1,52\cdot10^{5}$

Эволюция значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1Гц}$, в процессе выдержки образцов в растворе Хэнкса (**рис. 3.15**) наглядно демонстрирует динамику изменения барьерных свойств покрытий при долговременном контакте со средой, имитирующей плазму крови человека. Исследуемые образцы с защитными покрытиями характеризуются стабильным электрохимическим поведением в рассматриваемой среде. Наибольшая коррозионная стойкость для олеат- и бензотриазолсодержащих гибридных покрытий обеспечивается в течение первых 5 сут выдержки. Дальнейшее экспонирование образцов в растворе сопровождается незначительным снижением и стабилизацией уровня защитных свойств. Эти результаты согласуются с расчетными параметрами ЭЭС, полученными при моделировании импедансных спектров образцов с различными типами покрытий в процессе выдержки в растворе Хэнкса в течение 7 сут (**табл. 3.8**). Параметры *CPE* и *R* изменяются незначительно, подтверждая высокую коррозионную стойкость образцов с гибридными слоями. Результаты эксперимента позволяют предположить, что уровень коррозионной защиты, создаваемый покрытиями ГП-ОН 01-П и ГП-Б 01-П, необходим и достаточен для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в течение начального периода формирования костной ткани – фазы костеобразования [416].

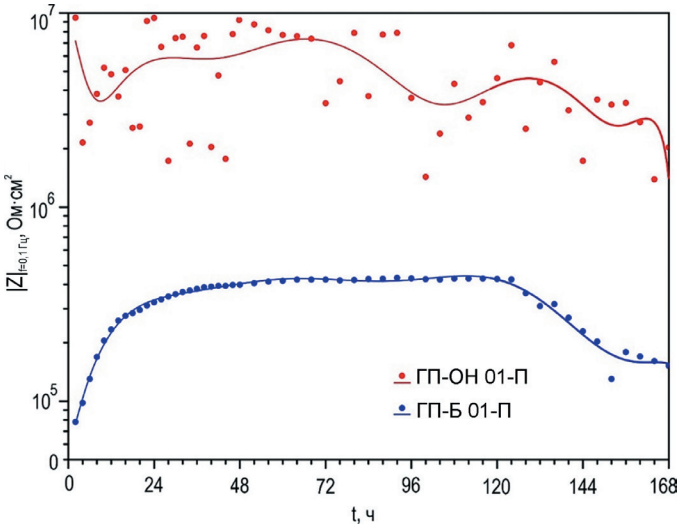


Рис. 3.15. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), во время выдержки образцов с гибридными покрытиями в растворе Хэнкса

Таблица 3.8

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с гибридными покрытиями при выдержке в растворе HBSS в течение 7 сут

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			ГП-ОН 01-П			
1	$1{,}41\cdot10^{-10}$	0,99	$1{,}83\cdot10^6$	$2{,}36\cdot10^{-9}$	0,50	$6{,}99\cdot10^6$
3	$1{,}57\cdot10^{-10}$	0,97	$1{,}26\cdot10^6$	$3{,}72\cdot10^{-7}$	0,47	$1{,}33\cdot10^6$
11	$1{,}63\cdot10^{-10}$	0,97	$1{,}98\cdot10^6$	$6{,}75\cdot10^{-8}$	0,69	$3{,}50\cdot10^6$
23	$2{,}88\cdot10^{-10}$	0,96	$4{,}64\cdot10^6$	$8{,}84\cdot10^{-8}$	0,43	$4{,}32\cdot10^6$
47	$4{,}17\cdot10^{-10}$	0,92	$5{,}75\cdot10^6$	$1{,}92\cdot10^{-7}$	0,46	$5{,}21\cdot10^6$
71	$4{,}03\cdot10^{-10}$	0,92	$2{,}68\cdot10^6$	$1{,}30\cdot10^{-6}$	0,59	$2{,}33\cdot10^6$
119	$3{,}83\cdot10^{-10}$	0,92	$2{,}32\cdot10^6$	$2{,}56\cdot10^{-7}$	0,58	$3{,}80\cdot10^6$
167	$2{,}50\cdot10^{-10}$	0,95	$1{,}26\cdot10^6$	$1{,}89\cdot10^{-6}$	0,30	$1{,}34\cdot10^6$
			ГП-Б 01-П			
1	$1{,}59\cdot10^{-8}$	0,71	29 412	$6{,}28\cdot10^{-6}$	0,52	70 115
3	$2{,}51\cdot10^{-9}$	0,87	13 005	$4{,}05\cdot10^{-6}$	0,61	105 320
11	$8{,}27\cdot10^{-9}$	0,86	8 337	$4{,}11\cdot10^{-6}$	0,71	335 460
23	$3{,}07\cdot10^{-8}$	0,75	9 155	$3{,}97\cdot10^{-6}$	0,77	370 850
47	$2{,}47\cdot10^{-7}$	0,58	13 200	$2{,}83\cdot10^{-6}$	0,91	456 370
71	$2{,}32\cdot10^{-7}$	0,58	12 700	$3{,}42\cdot10^{-6}$	0,81	402 100
119	$2{,}67\cdot10^{-7}$	0,58	12 937	$2{,}79\cdot10^{-6}$	0,91	422 900
167	$2{,}25\cdot10^{-8}$	0,77	9 560	$4{,}50\cdot10^{-6}$	0,75	244 630

Сформированный на поверхности слой, содержащий олеат натрия/бензотриазол, обладает высокими барьерными свойствами и снижает проникновение агрессивной среды. В результате частичной деградации верхнего полимерного слоя адсорбированный ингибитор уменьшает скорость коррозии материала, обеспечивая более медленное формирование слоя продуктов коррозии. Данный эффект способствует повышению коррозионной стойкости материала в сравнении с системами покрытий без ингибитора коррозии, в которых образование поверхностной (коррозионной) пленки происходит более интенсивно.

Скорость коррозионной деградации

Волюмометрия и гравиметрия. Для установления скорости коррозионной деградации образцов с защитными покрытиями использовались гравиметрический и волюмометрический методы, основанные на определении скорости потери массы материала и объема выделившегося водорода на единицу площади образца соответственно, при выдержке в растворе Хэнкса (HBSS) в течение 7 сут.

Потерю массы материала в результате коррозии определяли после удаления продуктов коррозии посредством промывания образцов в течение 15 мин в деионизированной воде в ультразвуковой ванне. Образцы после промывки взвешивали на аналитических весах AUW120D (Shimadzu, Киото, Япония).

Для волюмометрическких испытаний использовали эвдиометр (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия), который исключает контакт исследуемого раствора с воздушной атмосферой.

Для выдержки в коррозионной среде одновременно были использованы четыре образца сплава с одинаковым типом защитного покрытия. Размер образцов составлял 15 × 20 × 1,5 мм, общая площадь поверхности 28 см^2 (площадь каждого образца 7 см^2). Эксперимент выполняли при комнатной температуре [418]. Объем раствора был равен 300 мл. Все эксперименты проведены трижды для оценки достоверности информации. Раствор перемешивался при постоянной скорости (350 ± 100) об/мин. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %. В конце испытаний образцы извлекали из раствора, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Данные волюмометрических измерений скорости коррозии показали высокие защитные свойства покрытий, сформированных на базе метода ПЭО (**рис. 3.16**). Максимальное количество нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (V_{H_2}) было зарегистрировано для сплава с базовым ПЭО-покрытием – 480 мкл/см^2. Остальные образцы, с композиционными и гибридными защитными слоями, демонстрировали меньшую скорость коррозионной деградации. Это свидетельствует о положительном влиянии модификации поверхности ингибиторами коррозии и полимерными материалами. Результаты волюмометрии и электрохимической импедансной спектроскопии, полученные при исследовании образцов в HBSS и 0,9% растворе NaCl соответственно, оказались сопоставимы. Наилучшими защит-

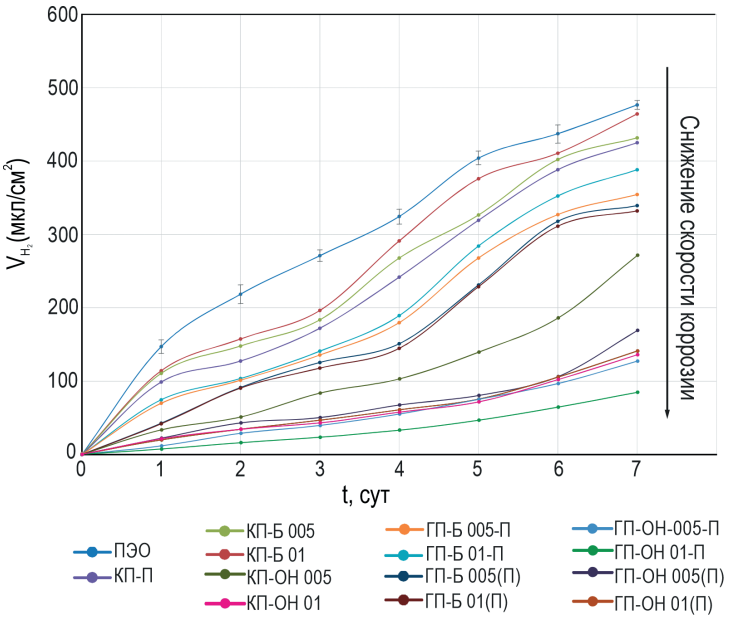


Рис. 3.16. Изменение во времени объема выделившегося водорода (V_{H_2}) для магниевого сплава МА8 с защитными слоями в течение 7 сут выдержки в растворе Хэнкса

ными свойствами обладает гибридное покрытие, импрегнированное олеатом натрия (0,1 М) и раствором поликапролактона в две стадии. Суммарный объем V_{H_2} для образца ГП-ОН 01-П составил 85 мкл/см^2 (в 6,6 раза меньше значений для базового ПЭО). Несмотря на различную динамику выделения водорода во время выдержки, значения V_{H_2} довольно близки для всех образцов с защитными покрытиями. Это является следствием низкой скорости деградации материала с антикоррозионным покрытием.

По итогам проведения гравиметрических испытаний была оценена скорость коррозии образцов (мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) путем пересчета потери их массы на площадь поверхности с учетом времени выдержки в растворе Хэнкса (**табл. 3.9**). Было установлено, что образцы с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями проявляют повышенную стойкость к протеканию коррозионных процессов при долговременной (7 сут) выдержке в коррозионной среде. Наиболее низкая скорость коррозионной деградации характеризует образцы с ГП-ОН 01-П (0,013 ± 0,003 мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) – в 3,1 раза меньше потери массы образцов с ПЭО-покрытием (0,041 ± 0,004 мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$).

Таблица 3.9

Результаты гравиметрических испытаний исследуемых образцов с покрытиями в растворе Хэнкса в течение 7 сут

Образец с покрытием	Потеря (–) / прирост массы, мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$
ПЭО	–0,041 ± 0,004
КП-П	0,019 ± 0,002
КП-Б 005	–0,028 ± 0,005
КП-Б 01	–0,029 ± 0,008
ГП-Б 005-П	0,007 ± 0,003
ГП-Б 01-П	0,004 ± 0,002
ГП-Б 005(П)	–0,049 ± 0,005
ГП-Б 01(П)	–0,029 ± 0,006
КП-ОН 005	–0,113 ± 0,012
КП-ОН 01	–0,064 ± 0,038
ГП-ОН 005-П	–0,058 ± 0,008
ГП-ОН 01-П	–0,013 ± 0,003
ГП-ОН 005(П)	–0,038 ± 0,013
ГП-ОН 01(П)	–0,073 ± 0,021

Эти данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, полученными при выдержке в 0,9% растворе хлорида натрия. Стоит отметить, что для образцов с КП-П и ГП-Б 005/01-П наблюдается незначительный прирост массы в результате длительной выдержки в среде HBSS. Вероятно, это обусловлено частичной деградацией полимерной компоненты в процессе взаимодействия с коррозионной средой и дальнейшим заполнением образованных питтингов продуктами коррозии. Из того, что при проведении испытаний методами EIS и PDP уровень электрохимической стойкости образцов с покрытиями

ГП-Б 005/01-П оказался ниже, чем образцов с ГП-Б 005/01(П), можно сделать вывод, что продолжительности и эффективности самозалечивания гибридных бензотриазолсодержащих покрытий, полученных двухэтапным нанесением, недостаточно для обеспечения долговременной активной защиты магния и его сплавов от коррозии.

Оценка степени диффузии ингибитора в коррозионную среду. Степень диффузии ингибитора из состава композиционного и гибридного защитного слоя оценивали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Были исследованы образцы с композиционным покрытием (КП-ОН 01, КП-Б 01) и с гибридным (ГП-ОН 01-П, ГП-Б 01-П). По пять образцов каждого типа (размер одного образца 15 × 20 × 1,5 мм) выдерживали в 300 мл 0,9% раствора NaCl в течение 21 сут. Каждые 24 ч отбирали по 3 мл для оценки концентрации ингибитора, вышедшего в раствор в процессе выдержки образцов. Анализ методом ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A с УФ-детектором SPD-20A (длина волны детектора составила 210 и 275 нм для образцов, импрегнированных олеатом натрия, и 200 и 210 нм – для образцов, содержащих бензотриазол) и низкотемпературным лазерным светорассеивающим детектором ELSD-LT II.

Разделение пробы проводили на колонке Agilent Eclipse XDB-C18 (4,6 × 150 мм × 5 мкм). Температура колонки составила 40 °C. Для олеатсодержащих образцов использовался элюент метанол/вода 50:50, для образцов, импрегнированных бензотриазолом, – метанол/0,03 М уксусная кислота (pH 2,9) 95:5. Скорость подвижной фазы составляла 1 мл/мин.

Изменение степени диффузии ингибитора в коррозионную среду после запечатывания пор покрытия поликапролактоном представлено на **рис. 3.17**. Анализ экспериментальных данных указывает на резкий выход бензотриазола в раствор в первые сутки выдержки. При увеличении времени эксперимента концентрация диффундировавшего ингибитора практически не изменяется. Небольшое уменьшение концентрации может быть вызвано подавлением процесса коррозии при взаимодействии бензотриазола, вышедшего в раствор, с поверхностью сплава магния в результате частичной деградации защитного слоя. Следует отметить, что концентрация бензотриазола, выделившегося в первые сутки пребывания образцов в коррозионной среде, не превышала 5 мкмоль/л, что составляет около 6 мг/л. Следовательно, данная доза не была токсичной для организма человека (поскольку медианная смертельная доза LD_{50} = 965 мг/кг [106]).

После обработки образца поликапролактоном концентрация ингибитора, диффундировавшего в раствор за первые сутки выдержки образцов, снизилась двукратно. Тенденция изменения содержания ингибитора в растворе аналогична представленной для образца с композиционным покрытием. Тем не менее общее количество бензотриазола, вышедшего в раствор, оставалось для образца с гибридным покрытием меньше, чем для образца с композиционным, в течение всего периода проведения эксперимента (21 сут).

Толщина покрытий изменилась после 21 сут выдержки образцов в растворе NaCl. Для покрытий КП-Б 01 и ГП-Б 01-П она уменьшилась до 23–26 и 29–35 % соответственно (**табл. 3.10**). Несмотря на большее уменьшение толщины для ГП-Б 01-П по сравнению с КП-Б 01, гибридный слой по-прежнему толще исходного бесполимерного композиционного покрытия, следовательно, ПКЛ с поверхности образца не полностью растворился.

Приведенные данные свидетельствуют о положительном влиянии полимера на снижение неконтролируемого выхода из состава покрытия ингибитора, не связанного с про-

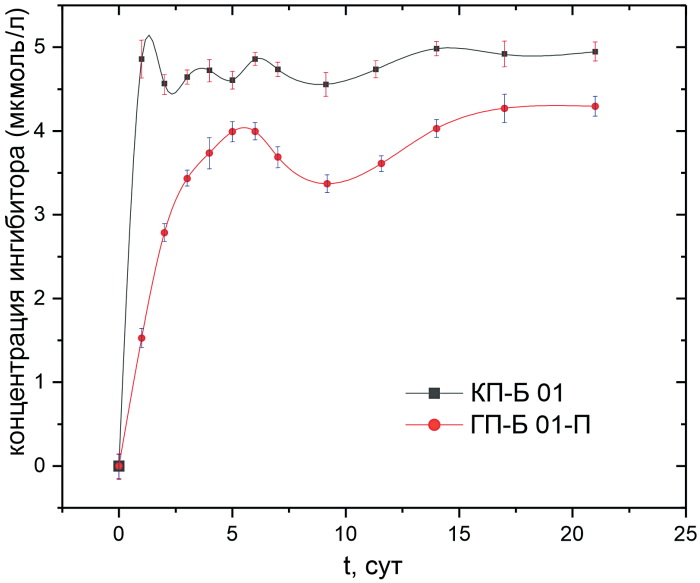


Рис. 3.17. Изменение концентрации ингибитора, вышедшего в раствор, при выдержке покрытий в 0,9% растворе NaCl в течение 21 сут

Таблица 3.10

Толщина защитных бензотриазолсодержащих покрытий, рассчитанная до и после выдержки образцов в 0,9% NaCl в течение 21 сут

Тип покрытия	Толщина, мкм
КП-Б 01 до выдержки	38,8 ± 2,3
после выдержки	
1	28,6 ± 2,1
2	29,1 ± 3,2
3	30,0 ± 2,7
4	29,3 ± 3,1
5	29,7 ± 3,2
ГП-Б 01-П до выдержки	69,9 ± 4,7
после выдержки	
1	49,6 ± 4,7
2	45,1 ± 4,7
3	46,3 ± 5,5
4	45,4 ± 2,5
5	45,7 ± 2,6

Примечание. Цифрами 1–5 обозначен номер образца.

цессом коррозии. Этот результат подтверждает эффективность предложенного метода модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов и может быть взят за основу при рассмотрении дозированной подачи лекарственных средств в процессе пребывания имплантата с гибридным покрытием в организме человека.

Для образца с композиционным покрытием, содержащим олеат натрия, диффузия ингибитора была зафиксирована только на 14 день выдержки. Максимальная концентрация олеата натрия в растворе составила менее 0,00005 М. При выдержке образца с гибридным покрытием выход ингибитора методом ВЭЖХ не был подтвержден, что связано с низкой концентрацией ингибитора в растворе – меньшей, чем величина предела обнаружения этого вещества. Полученные результаты указывают на эффективную защиту ингибиторсодержащего покрытия поликапролактоном.

Смачиваемость поверхности защитных слоев

Изменение смачиваемости поверхности после формирования ПЭО-слоя, композиционного и гибридного покрытия изучали методом сидячей капли на приборе DSA100 (Krüss, Германия) при комнатной температуре. Объем капли дистиллированной воды составлял 5 мкл. Исследование проведено на образцах с композиционным и гибридным покрытиями, содержащими ингибитор коррозии. В качестве примера выбран бензотриазол в концентрации 0,1 М, поскольку он придает покрытиям более высокие защитные свойства в сравнении с BTA в концентрации 0,05 М.

Анализ полученных результатов свидетельствует об уменьшении значений краевого угла смачивания (КУ) после ПЭО-обработки (КУ составил 96,9 ± 6,2° и 69,1 ± 1,7° для образца без покрытия и образца с ПЭО-слоем соответственно) за счет образования неоднородной пористой поверхностной структуры. Обработка ингибитором коррозии не оказала существенного влияния на смачиваемость поверхностного слоя (КУ соста-

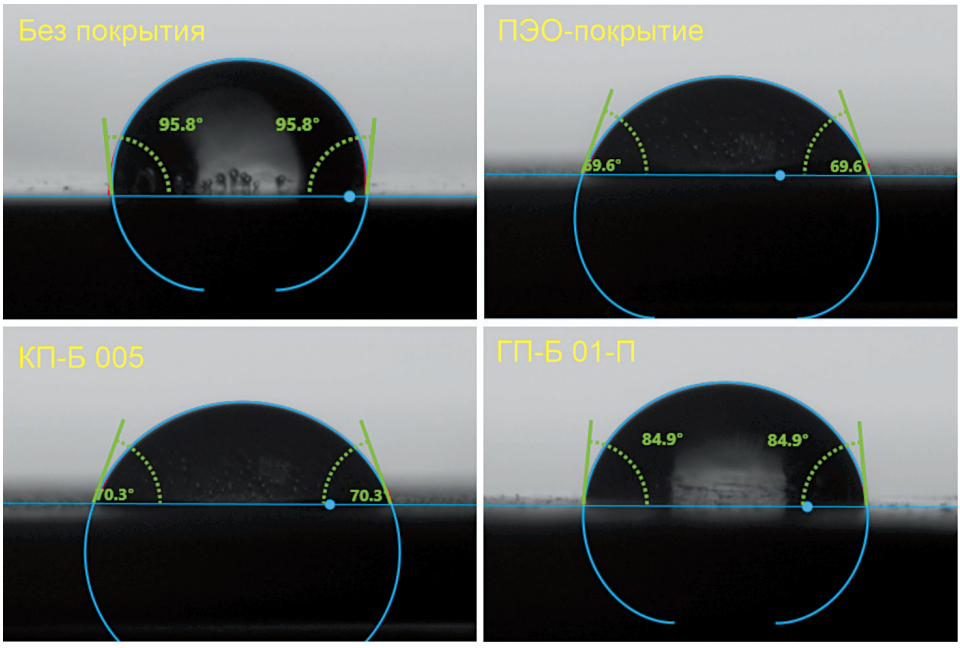


Рис. 3.18. Значения краевого угла смачивания и изображения капель на поверхности образца магниевого сплава без покрытия, образца с ПЭО-слоем, с композиционным и гибридным покрытиями

Таблица 3.11

Данные о смачиваемости образцов

Тип образца	Контактный угол, °
Без покрытия	96,9 ± 6,2
ПЭО	69,1 ± 1,7
КП-Б 01	70,9 ± 2,4
ГП-Б 01-П	85,0 ± 2,0

вил 70,9 ± 2,4°). После формирования гибридного покрытия на поверхности магниевого сплава значение КУ повысилось до 85,0 ± 2,0° за счет гидрофобной природы полимера. Однако образовавшийся поверхностный слой по-прежнему остается гидрофильным. Эти данные обобщены на **рис. 3.18** и в **табл. 3.11**.

3.1.2 Биосовместимые покрытия на поверхности ATMg

Электрохимические свойства покрытий

На **рис. 3.19** представлены СЭМ-изображения микроструктуры образца магния, полученного методом лазерной порошковой наплавки, а также поперечного шлифа ПЭО-покрытия, сформированного на данном образце. Следует отметить, что микроструктура ATMg представлена зернами магния с четко определяемыми зонами сплавления материала. Данные участки могут стать очагами инициации коррозионного разрушения образца при выдержке его в агрессивной среде. Однако внешний вид ПЭО-слоя, сформированного на поверхности ATMg, аналогичен тому, который был получен на деформируемом магниевом сплаве МА8 (рис. 3.19 б, в).

Уровень коррозионной защиты покрытий, сформированных на поверхности магния, полученного по аддитивной технологии, был определен посредством анализа импедансных спектров, изображенных в виде диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 3.20, 3.21**). Диаграммы зависимости фазового угла от частоты для всех типов исследуемых покрытий характеризуются наличием двух выраженных временных констант. Это обусловливает моделирование импедансных спектров с использованием эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенными *R–CPE*-цепочками (рис. 3.12д; **табл. 3.12**). Параметры защитного слоя, определяемые элементами

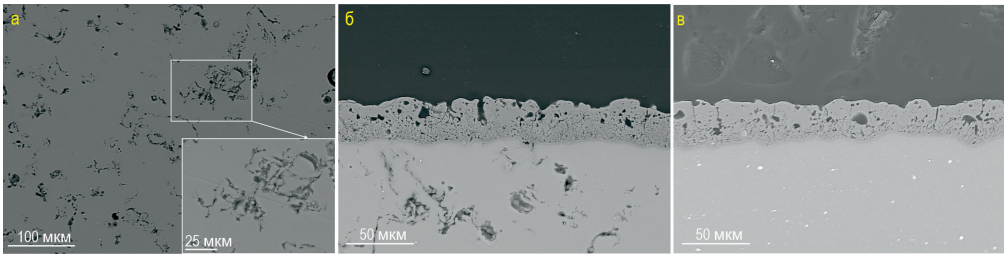


Рис. 3.19. СЭМ-изображения микроструктуры образца магния, полученного по аддитивной технологии (а), и ПЭО-покрытия, сформированного на ATMg (б) и на деформируемом магниевом сплаве МА8 (в)

Таблица 3.12

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов ATMg с защитными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
ATMg+ПЭО						
1	$2{,}50\cdot10^{-6}$	0,49	252	$9{,}58\cdot10^{-5}$	0,47	795
3	$1{,}20\cdot10^{-6}$	0,52	179	$9{,}47\cdot10^{-5}$	0,69	290
5	$1{,}08\cdot10^{-6}$	0,50	129	$9{,}47\cdot10^{-4}$	0.82	141
ATMg+КП-ОН						
1	$1{,}89\cdot10^{-8}$	0,87	124	$2{,}13\cdot10^{-5}$	0,51	2 226
3	$6{,}10\cdot10^{-9}$	0,95	158	$1{,}65\cdot10^{-4}$	0,53	412
5	$3{,}67\cdot10^{-9}$	0,99	102	$1{,}28\cdot10^{-4}$	0,79	129
ATMg+ГП-ОН						
1	$5{,}48\cdot10^{-10}$	0,93	8 549	$7{,}14\cdot10^{-6}$	0,21	63 813
11	$4{,}30\cdot10^{-10}$	0,95	13 139	$1{,}62\cdot10^{-5}$	0,29	24 732
23	$1{,}04\cdot10^{-9}$	0,91	1 763	$4{,}47\cdot10^{-5}$	0,57	1 345
ATMg+КП-Б						
1	$7{,}98\cdot10^{-9}$	0,95	68	$4{,}06\cdot10^{-5}$	0,72	410
3	$7{,}63\cdot10^{-9}$	0,95	64	$1{,}72\cdot10^{-4}$	0,58	204
5	$7{,}19\cdot10^{-9}$	0,96	58	$4{,}52\cdot10^{-4}$	0,49	131
ATMg+ГП-Б						
1	$5{,}95\cdot10^{-8}$	0,62	9 588	$7{,}45\cdot10^{-6}$	0,48	27 455
11	$8{,}25\cdot10^{-10}$	0,99	1 007	$2{,}86\cdot10^{-4}$	0,36	1 175
23	$1{,}41\cdot10^{-9}$	0,99	258	$2{,}37\cdot10^{-3}$	0,28	299

R и *CPE*, соответствуют характеристикам покрытий, сформированных на сплаве магния МА8 в представленных выше режимах. Изменение расчетных параметров эквивалентных электрических схем в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl для образцов ATMg с ПЭО-покрытием (ATMg+ПЭО), а также с композиционными и гибридными олеат (ATMg+КП-ОН и ATMg+ГП-ОН)- и бензотриазолсодержащими (ATMg+КП-Б и ATMg+ГП-Б) покрытиями представлено в табл. 3.12. Защитные покрытия были получены по представленной выше методике. Композиционные покрытия ATMg+КП-ОН/Б представляют собой ПЭО-слой на ATMg, обработанный водным раствором олеата натрия / бензотриазола (0,1 М). Гибридные покрытия ATMg+ГП-ОН/Б-П включают в себя ПЭО-слой на ATMg, обработанный водным раствором олеата натрия / бензотриазол (0,1 М) и затем поликапролактоном (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана.

Значение модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1Гц}$), измеренного на низкой частоте, для образца с покрытием ATMg+КП-ОН характеризуется более чем двукратным увеличением (2249 Ом·см^2) в сравнении с образцом ATMg+ПЭО (940 Ом·см^2) (**рис. 3.22**). Сравнительный анализ расчетных данных, полученных при моделировании поляризационных кривых (**рис. 3.23; табл. 3.13**), выявил положительное влияние ингибитора коррозии олеата натрия на коррозионную стойкость ATMg. Плотность токов коррозии для образца с ATMg+КП-ОН ($I_C = 3{,}91\cdot10^{-5}$ А·см$^{-2}$) в 2,9 раза ниже ее величины для ПЭО-образца

(1,14·10^{-4}А·см$^{-2}$). Антикоррозионные свойства образца с ATMg+КП-ОН сохраняются даже после 24 ч выдержки в хлоридсодержащей среде (I_C = 3,82·10^{-4} А·см$^{-2}$), в отличие от образца ATMg+ПЭО, механическая целостность которого в процессе выдержки в NaCl была нарушена (рис. 3.22а). Вероятно, это связано с тем, что, из-за особенности метода формирования образца, структура металлической подложки отличается неоднородностью, как и сформированный на ее поверхности гетерооксидный слой (рис. 3.19). Обработка АТ-магния методом ПЭО способствует снижению площади удельной поверхности материала, находящегося в контакте с агрессивной средой, однако гетерогенность микроструктуры материала подложки и сложная морфология покрытия приводят к образованию большого количества центров инициации и развития коррозионных процессов. Следует отметить, что рассчитать параметры ЭЭС для образцов с ATMg+ПЭО и ATMg+КП-ОН после 5 ч выдержки было невозможно ввиду существенного уменьшения коррозионной стойкости образцов и низкого качества полученных спектров. Тем не менее после длительной выдержки и поляризации образца с ATMg+КП-ОН не наблюдалось нарушения механической целостности (рис. 3.22а). Результат свидетельствует о положительном влиянии модификации базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии.

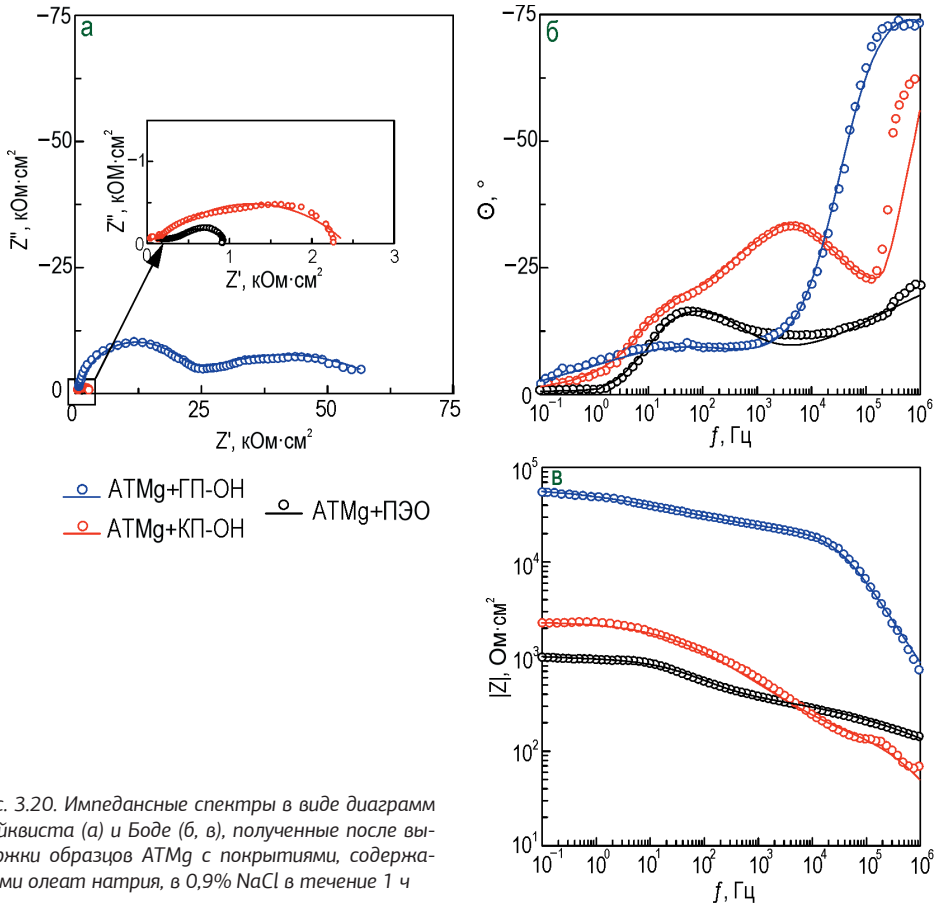


Рис. 3.20. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные после выдержки образцов ATMg с покрытиями, содержащими олеат натрия, в 0,9% NaCl в течение 1 ч

Наилучшей стойкостью к протеканию коррозионных процессов характеризуется образец с ATMg+ГП-ОН. Для данного покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем модуль импеданса $|Z|_{f=0,1Гц}$ увеличился более чем в 60 раз (55 630 и 940 Ом·см^2 соответственно), а плотность тока коррозии снизилась более чем на 3 порядка величины ($3{,}71\cdot10^{-8}$ и $1{,}14\cdot10^{-4}$ А·см$^{-2}$) (рис. 3.23; табл. 3.13). Параметры Q и n в процессе выдержки образца ATMg+ГП-ОН изменились незначительно, что указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытия. Импрегнирование пор базового ПЭО-слоя, сформированного на ATMg, ингибитором коррозии и полимером способствует также существенному увеличению сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия. В процессе выдержки образцов в коррозионной среде данные параметры снижаются, это обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Несмотря на это, гибридное покрытие проявляет наилучшую электрохимическую стойкость, в том числе после выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия в течение 24 ч. Величина плотности токов коррозии I_C после выдержки образца ATMg+ГП-ОН составляет $2{,}25\cdot10^{-5}$ А·см$^{-2}$, что более чем на порядок ниже значения, зафиксированного для ATMg+КП-ОН ($3{,}82\cdot10^{-4}$ А·см$^{-2}$).

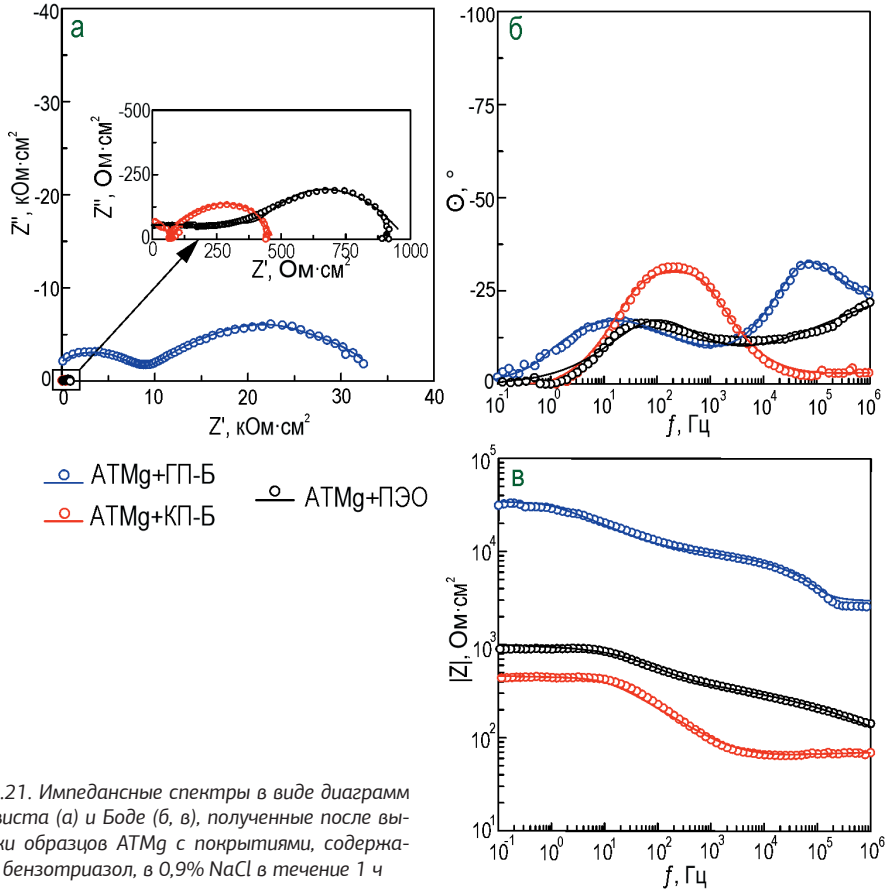


Рис. 3.21. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные после выдержки образцов ATMg с покрытиями, содержащими бензотриазол, в 0,9% NaCl в течение 1 ч

Таблица 3.13

Расчетные параметры поляризационных кривых, полученных для образцов с различными типами покрытий на ATMg после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl

Тип покрытия	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ATMg+ПЭО	275,45	556,01	$1,14\cdot10^{-4}$	–1,45	$7,02\cdot10^{2}$	940
	–	–	–	–	–	82
ATMg+КП-ОН	154,94	279,75	$3,91\cdot10^{-5}$	–1,42	$1,11\cdot10^{3}$	2 249
	156,68	174,19	$3,82\cdot10^{-4}$	–1.45	$9,40\cdot10^{1}$	75
ATMg+ГП-ОН	465,28	213,07	$3,71\cdot10^{-8}$	–1,35	$1,71\cdot10^{6}$	55 630
	299,47	259,20	$2,25\cdot10^{-5}$	–1,45	$2,69\cdot10^{3}$	3 182
ATMg+КП-Б	124,31	236,40	$4,49\cdot10^{-5}$	–1,42	$7,88\cdot10^{2}$	426
	360,58	430,33	$9,59\cdot10^{-4}$	–1,45	$8,89\cdot10^{1}$	74
ATMg+ГП-Б	399,02	433,52	$4,07\cdot10^{-6}$	–1,36	$2,22\cdot10^{4}$	31 323
	175,35	183,52	$5,93\cdot10^{-5}$	–1,42	$6,57\cdot10^{2}$	418

Результаты предварительной оценки уровня коррозионной защиты образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями методом потенциодинамической поляризации представлены в табл. 3.13 и на рис. 3.23а. Введение бензотриазола в состав гетерооксидных слоев (ATMg+КП-Б) способствует снижению величины I_C в 2,5 раза ($4,49\cdot10^{-5}$ А·см$^{-2}$) в сравнении с данными для образца с ПЭО-слоем ($1,14\cdot10^{-4}$ А·см$^{-2}$). Однако при анализе изменения уровня коррозионной стойкости композиционных бензотриазолсодержащих покрытий в процессе долговременной выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия было выявлено снижение величины модуля импеданса $\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$ относительно образца с ПЭО-покрытием. Предположительно, это связано с ранее упомянутыми особенностями данного материала. Гетерогенность материала подложки и формируемого оксидного слоя могут обусловить снижение устойчивости формируемых поверхностных слоев к протеканию коррозионных процессов. Вероятно, концентрация ингибитора, исследуемая в рамках данной работы, является недостаточной для обеспечения повышенного уровня коррозионной защиты ATMg, обработанного методом ПЭО. Другим возможным фактором может являться взаимодействие бензотриазола с матрицей ПЭО-покрытия, приводящее к частичному растворению защитного слоя. Тем не менее, как и в случае с ATMg+КП-ОН, механическая целостность образца ATMg+КП-Б не была нарушена, что свидетельствует о положительном влиянии введения ингибитора коррозии бензотриазола в состав формируемых покрытий (рис. 3.22б).

Запечатывание пор оксидного слоя, заполненных ингибитором коррозии, полимером способствует существенному улучшению антикоррозионных свойств исследуемых покрытий. Снижение величины плотности тока коррозии ($I_C = 4,07\cdot10^{-6}$ А·см$^{-2}$), а также повышение значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц} = 31\ 323$ Ом·см^2), для образца ATMg+ГП-Б составили, соответственно, 28 и 33 раза в сравнении с образцом ATMg+ПЭО ($I_C = 1,14\cdot10^{-4}$ А·см$^{-2}$, $\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц} = 940$ Ом·см^2). Однако в процессе выдержки образца ATMg+ГП-Б варьируют параметры Q и n, что свидетельствует об изменении конфигурации покрытия, включая морфологию, состав и свойства (табл. 3.12). При недостаточной концентрации ингибитора, вводимого в состав гибридных покрытий, запечатывание пор ПЭО-слоя полимерной компонентой

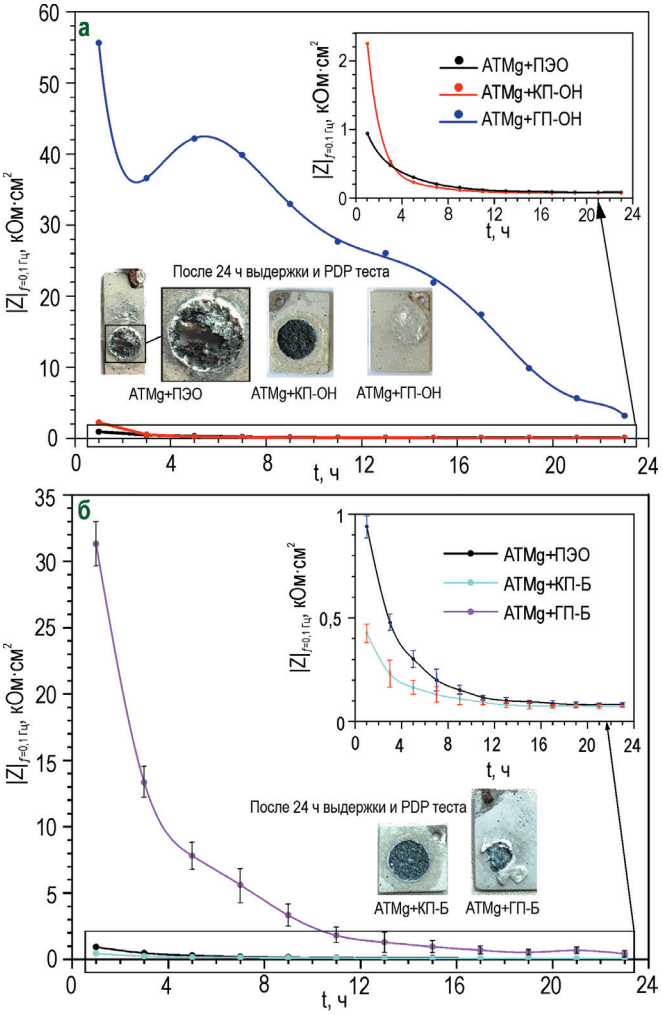


Рис. 3.22. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), во время выдержки ATMg с различными типами покрытий (а – олеатсодержащие, б – бензотриазолсодержащие) в 0,9% растворе NaCl, а также оптические изображения образцов после долговременной (24 ч) выдержки и потенциодинамической поляризации

не всегда способствует существенному пролонгированию их защитных характеристик. Следует отметить, что оптические изображения после долговременной (24 ч) выдержки в 0,9% растворе NaCl (рис. 3.22) подтверждают существенное снижение уровня коррозионной деградации образцов ATMg в результате формирования гибридных покрытий.

Таким образом, с помощью направленного формирования полимерсодержащего самовосстанавливающегося покрытия можно добиться успешного снижения электрохимической активности как магниевого сплава МА8, так и магния, полученного аддитивной технологией. Ингибитор коррозии (олеат натрия и бензотриазол) и полимер поликапролактон проявляют положительное взаимодополняющее действие в реализации механизма активной антикоррозионной защиты материала на основе Mg. Неоднородная поверхность ПЭО-покрытия (в том числе наличие глубоких пор) подходит для модификации защитными агентами – биосовместимым ингибитором коррозии и полимерным

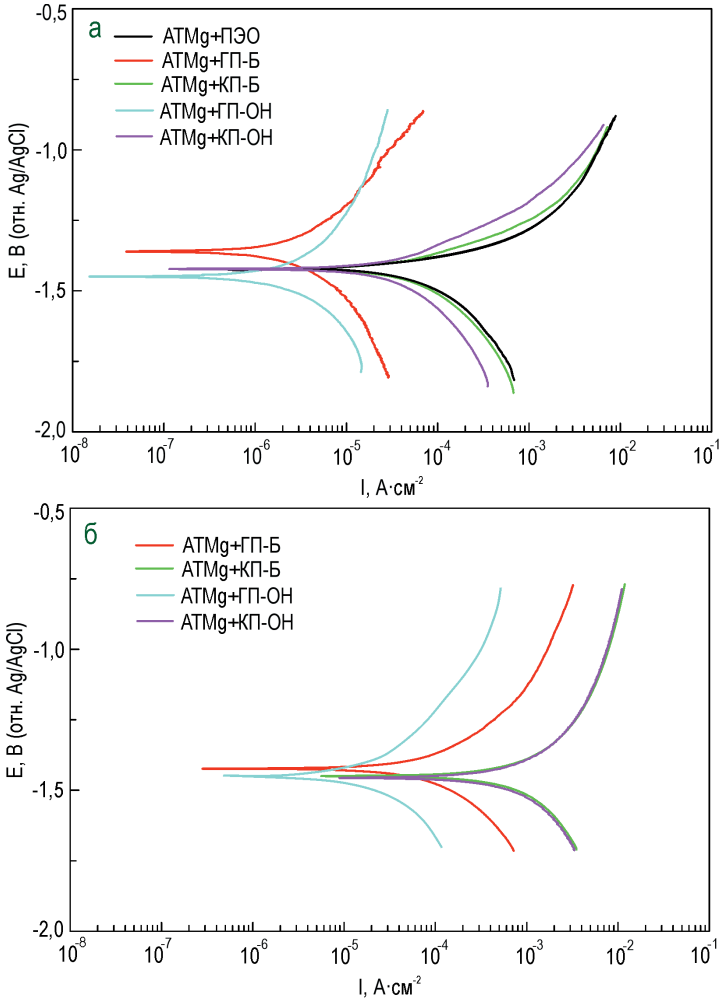


Рис. 3.23. Поляризационные кривые, полученные для образцов ATMg с композиционными и гибридными покрытиями после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

материалом. Следовательно, пористый ПЭО-слой, исследуемый в данной работе, служит хорошей матрицей для пропитки указанными веществами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сформированные гибридные покрытия способны создать уровень защиты от коррозии, необходимый и достаточный для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в процессе восстановления костной ткани. Такой защитный слой может способствовать применению магния в качестве биорезорбируемого имплантата и расширить область его практического использования в различных отраслях промышленности.

3.2. Самовосстанавливающиеся ПЭО-слои, содержащие сформированные *in situ* слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии

В настоящее время разработке защитных smart-покрытий с ингибиторами коррозии уделяется большое внимание. Такие покрытия предназначены для защиты материала от коррозии при появлении дефектов в поверхностном слое. При формировании дефекта ингибиторы эффективно подавляют процесс коррозии и залечивают поврежденный участок, образуя защитную пленку. Разработка самозалечивающихся покрытий особенно актуальна для магния и его сплавов, так как в процессе эксплуатации материала из-за пластических деформаций могут появиться микродефекты. Smart-покрытия должны эффективно залечить микродефекты при выдержке в агрессивной среде. Такие покрытия содержат ингибиторы коррозии, которые активируются при повреждении защитного слоя. Следует отметить, что при формировании smart-покрытий особое внимание необходимо уделять резервуарам для ингибитора коррозии [10,420–422].

В настоящее время изучается возможность использования в качестве резервуаров для ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Слоистые двойные гидроксиды представляют собой смешанные гидроксиды Me^{2+} и Me^{3+}. Структура СДГ состоит из слоев двойных гидроксидов с анионами и молекулами воды в межслоевом пространстве [423–426]. Такая структура позволяет внедрять в межслоевое пространство различные молекулы [425]. Поскольку слои не связаны между собой, расстояние между ними можно увеличивать вплоть до получения отдельных нанолистов [425,427–429]. Поэтому СДГ можно использовать для внедрения ингибиторов коррозии между слоями (в виде нейтральных молекул или анионов) [430–433]. Например, в работе [433] методом РФА была установлена интеркаляция олеат-аниона в структуру СДГ.

СДГ, в том числе содержащие ингибиторы, можно использовать в качестве добавок к краскам [434,435]. Недостатком слоистого двойного гидроксида, формируемого непосредственно на поверхности металла [430,436], являются его плохие адгезионные свойства, которые не могут существенно увеличить срок службы материала из-за дефектов, проявляющихся в период эксплуатации. Тем не менее СДГ, полученный на поверхности и в порах защитного ПЭО-слоя, может быть надежно зафиксирован благодаря развитой структуре покрытий, и при этом он будет обеспечивать заживление материала при повреждении покрытия. Однако формирование СДГ на поверхности ПЭО-покрытия представляет собой сложную задачу. Поэтому подобных исследований в настоящее время в литературе встречается немного [423,429,437]. В работах [188,438] авторы методом ПЭО формировали защитные слои на магниевых сплавах с последующей гидротермической обработкой для формирования СДГ. В исследовании [439] было показано образование пленки из СДГ на ПЭО-покрытии, сформированном на алюминиевом сплаве, в условиях, близких к гидротермальным (95 °C). Исследователи успешно синтезировали СДГ толщиной 5 мкм на ПЭО-покрытии и провели последующую интеркаляцию неорганических анионов в сформированную структуру.

Однако вышеуказанные исследования не содержат информации о механизме самовосстановления полученных покрытий. Более того, на поверхности ПЭО-покрытия, обладающего толщиной от 20 мкм или выше, гидротермальным методом невозможно получить пленку СДГ [188,438,439]. В работе [439] авторы показали негативное влияние увеличения толщины ПЭО-слоя на качество структуры СДГ, сформированных на поверхности покрытия гидротермальным методом. Ограничение возможности гидротермального метода при этом связано с возникновением внутренних напряжений в результате теплового расширения, что в конечном итоге приводит к разрушению ПЭО-слоя.

При формировании самовосстанавливающегося покрытия выбор подходящего ингибитора коррозии является принципиально важным. Следует отметить, что эффективность многих ингибиторов, в том числе экологически безопасных, в настоящее время не установлена. Более того, эффективность ингибитора коррозии может изменяться в зависимости от выбора сплава, защитного покрытия и используемых наноконтейнеров. По этой причине необходимо отдельно рассматривать каждую синтезированную систему.

Как было сказано выше, бензотриазол (BTA) активно применяется в качестве ингибитора коррозии медных, алюминиевых и магниевых сплавов [106,440–442]. Бензотриазол продемонстрировал свою эффективность для защиты этих металлов и сплавов, способствуя образованию комплексных соединений на участках дефектов, тем самым ингибируя процесс коррозии. BTA используется различными научными коллективами для формирования компактных анодных пленок с высокой толщиной [106], для формирования smart-покрытий с активной защитой от коррозии [443–445]. В предыдущем разделе данной монографии была показана способность BTA подавлять коррозионную активность магниевого сплава при импрегнации пористой части ПЭО-покрытия данным ингибитором. Однако была зафиксирована не самая высокая эффективность действия BTA в составе композиционных покрытий. Установленный эффект может быть обусловлен частичным взаимодействием ингибитора с матрицей ПЭО-покрытия. Поэтому в качестве наноконтейнера для BTA решено было использовать пленку из слоистых двойных гидроксидов, синтезированную на поверхности ПЭО-слоя.

Таким образом, получение СДГ на керамикоподобном ПЭО-покрытии (толщиной 20 мкм) и последующая функционализация защитного слоя являлись важной научной задачей. В разделе представлены различные методы интеркаляции СДГ ингибитором коррозии на примере бензотриазола и сопоставлена эффективность этих методов формирования smart-покрытий. Эффект самовосстановления полученных smart-покрытий был изучен *in situ* – при формировании искусственно созданных дефектов. Конечной целью данного исследования является формирование экологически безопасного композиционного smart-покрытия на поверхности магниевого сплава для его практического применения в качестве функционального и конструкционного материала в имплантационной хирургии.

Для исследования использовали образцы из магниевого сплава МА8 размером 20 × 20 × 2 мм. Образцы предварительно обрабатывали наждачной бумагой зернистостью Р320 на шлифовальном станке, с последующей промывкой изопропиловым спиртом и сушкой на воздухе.

На подложке из магниевого сплава МА8 на базе плазменного электролитического оксидирования были сформированы четыре типа покрытий: базовое; покрытие, содержащее СДГ (ПЭО-СДГ); покрытие с синтезированными на нем СДГ, обработанное затем ингибитором бензотриазолом (ПЭО-СДГ-Б); ПЭО-покрытие, содержащее СДГ с ингибитором, причем синтез СДГ и пропитка ингибитором осуществлялись одновременно (ПЭО-СДГ(Б)).

Кроме того, для исследования фазового состава формируемых материалов были синтезированы порошки слоистых двойных гидроксидов. Подробная процедура формирования покрытия и синтеза порошка представлена ниже.

Базовое ПЭО-покрытие формировали в СФ-электролите, содержащем 15 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (чистота 99,5 %, «НеваРеактив», Россия) и 5 г/л NaF (чистота 99,5 %, «НеваРеактив», Россия), в биполярном режиме согласно методике, представленной в разделе 2.2. pH и проводимость электролита составляли 13,0 и 20,42 мСм/см соответственно. Продолжительность процесса оксидирования – 600 с, в течение которых потенциал катодной фазы поддерживался на уровне –30 В, а потенциал анодной фазы линейно возрастал от 30 В до 300 В со скоростью развертки 0,45 В/с. Длительность импульса равна 30 мс с паузой 30 мс для каждой фазы.

Формирование пленки СДГ на ПЭО-слое. Образцы с ПЭО-покрытием погружали в раствор (pH = 13,5), содержащий 50 г/л ЭДТА-Na_2 (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия) и 5 г/л гранул Al (чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия), предварительно растворенных в 40 г/л NaOH (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия), и выдерживали в течение 48 ч при температуре 60 °C (обработка горячим раствором).

ПЭО-СДГ-Б (ПЭО-СДГ-BTA). Образцы ПЭО-СДГ погружали в водный раствор 0,05 М бензотриазола (BTA, чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия) на 24 ч при комнатной температуре.

ПЭО-СДГ(Б) (ПЭО-СДГ(BTA)). Образцы с ПЭО-покрытием погружали в раствор, содержащий 50 г/л ЭДТА-Na_2, 5 г/л Al, растворенного в 40 г/л NaOH, и 0,05 М BTA. Образцы выдерживали в течение 48 ч при температуре 60 °C (обработка горячим раствором).

Синтез СДГ-р. Смесь, содержащую 1,4 М раствора $MgCl_2$ (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия) (50 мл), 0,7 М раствора $Al(NO_3)_3$ (чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия) (50 мл) и дистиллированной воды (100 мл), нагревали до кипения. Начальный pH раствора составлял 1,3. Затем к кипящей смеси при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор NaOH (200 мл), повышая pH раствора до 12,4. Суспензию перемешивали 30 мин после полного добавления гидроксида натрия и затем охлаждали. Осадок фильтровали, промывали и сушили.

Синтез СДГ-Б-р. Для пропитки полученных слоистых двойных гидроксидов бензотриазолом порошок СДГ-р (~0,5 г) добавляли к 0,05 М водному раствору BTA при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем порошок фильтровали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и сушили.

Синтез СДГ(Б)-р проводили в той же смеси растворов, что и при формировании СДГ-р, но к 200 мл 1 М раствора NaOH добавляли BTA в концентрации 0,05 М.

3.2.1 Smart-покрытия на поверхности сплава МА8

Химический состав и морфология покрытий

СЭМ–ЭДС анализ. Морфологию и распределение элементов по поверхности покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Поперечное сечение ПЭО-СДГ готовили путем холодной заливки эпоксидной смолой (ViaFix, Struers, Дания) образцов в форме диаметром 25 мм. Затем образец шлифовали карбидокремниевой (SiC) бумагой с уменьшением зернистости от P600 до P1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) с дисками MD-Mol и MD-Nap по методу, представленному в [2].

На **рис. 3.24** представлено распределение элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б), установленное с помощью ЭДС-картирования. Анализ карт указывает на равномерное распределение Mg, Si, O, Al, C и N по поверхности покрытий. Mg, Si и O присутствуют в составе базового ПЭО-покрытия и остаются после обработки горячим раствором, осуществляемой при формировании пленки СДГ (**рис. 3.25**). Содержание данных элементов в защитном слое образца ПЭО-СДГ составляет 19,5, 4,9 и 51,2 % соответственно. Наличие 2–3 ат.% Al в покрытии является результатом процесса обработки горячим раствором. Присутствие углерода в покрытии можно объяснить использованием ЭДТА-Na_2 при синтезе СДГ. Азот, как показывают карты распределения элементов (рис. 3.24), присутствует в образцах после обработки BTA, что позволяет предположить успешную импрегнацию покрытия ингибитором. Содержание азота в ингибиторсодержащих покрытиях составляет около 1,5 ат.%.

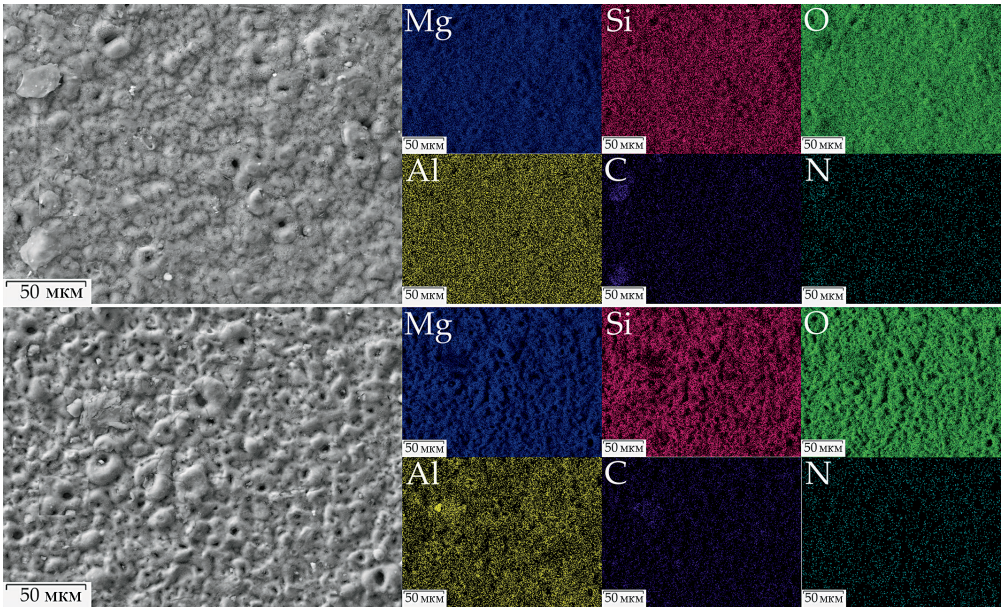


Рис. 3.24. СЭМ-изображения и ЭДС-карты образцов ПЭО-СДГ-Б (верхняя панель) и ПЭО-СДГ(Б) (нижняя)

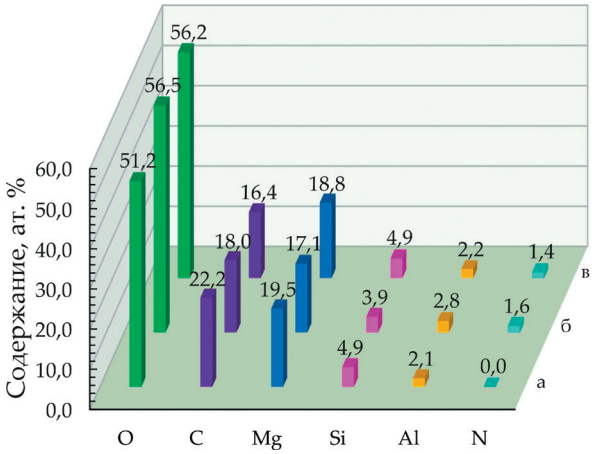


Рис. 3.25. Элементный состав образцов ПЭО-СДГ (а), ПЭО-СДГ-Б (б) и ПЭО-СДГ(Б) (в)

Однако азот является легким элементом, который трудно определить количественно с помощью ЭДС, и его небольшое количество в составе покрытия может быть связано с погрешностью этого метода. Поэтому в данной работе для подтверждения присутствия азотсодержащих соединений был применен детальный анализ методами РФЭС и рамановской микроспектроскопии.

На **рис. 3.26** показано изображение поперечного сечения образца ПЭО-СДГ. Защитное покрытие включает в себя два слоя: ПЭО (включая его пористую и беспористую части) и СДГ. Размер пор ПЭО-покрытий варьировал в диапазоне от 2 до 5 мкм. Показано, что слой СДГ присутствует на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя. Общая толщина защитного покрытия составила 16 ± 2 мкм. Анализ распределения элементов по толщине покрытия показал, что относительное содержание магния уменьшается в следующем порядке: сплав МА8, ПЭО-слой, СДГ-слой. Установлено, что в состав ПЭО-покрытия преимущественно входят кислород, кремний и фтор. Алюминий в основном присутствует в составе СДГ-слоя.

Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с CuK_β-излучением при комнатной температуре. Измерения выполняли в диапазоне $2\theta = 4°–80°$ с шагом 0,02°. Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

На основании анализа морфологии образованных кристаллитов (**рис. 3.27**) и предыдущих исследований СДГ-структур [12,188,421,438,439,446] можно предположить формирование на поверхности ПЭО-покрытия слоистых двойных гидроксидов. Это предположение подтверждается дифрактограммами образцов (**рис. 3.28а**). Пики гидроталькита ($Mg_{0.667}Al_{0.333}(OH)_2(CO_3)_{0.167}(H_2O)_{0.5}$), обозначенные красными треугольниками на рентгенограммах (пики при 11,6°, 23,8° и 34,8°), имеют низкую интенсивность из-за присутствия СДГ только на поверхности. РФА показал высокое содержание MgO и Mg_2SiO_4 в базовом ПЭО-покрытии, а также значительный отклик магниевой подложки. Однако на дифрактограммах не было обнаружено пиков бензотриазола.

Фазовый состав образцов с защитными покрытиями был дополнительно изучен методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения (grazing

incidence X-ray diffractometry, GIXRD) (рис. 3.28б). Метод был реализован с помощью RIGAKU SmartLab 9 кВт (Rigaky Corporation, Токио, Япония) при CuK_α-излучении. Угол падения луча составлял 0,1°, а напряжение и ток генератора – 45 кВ и 200 мА соответственно.

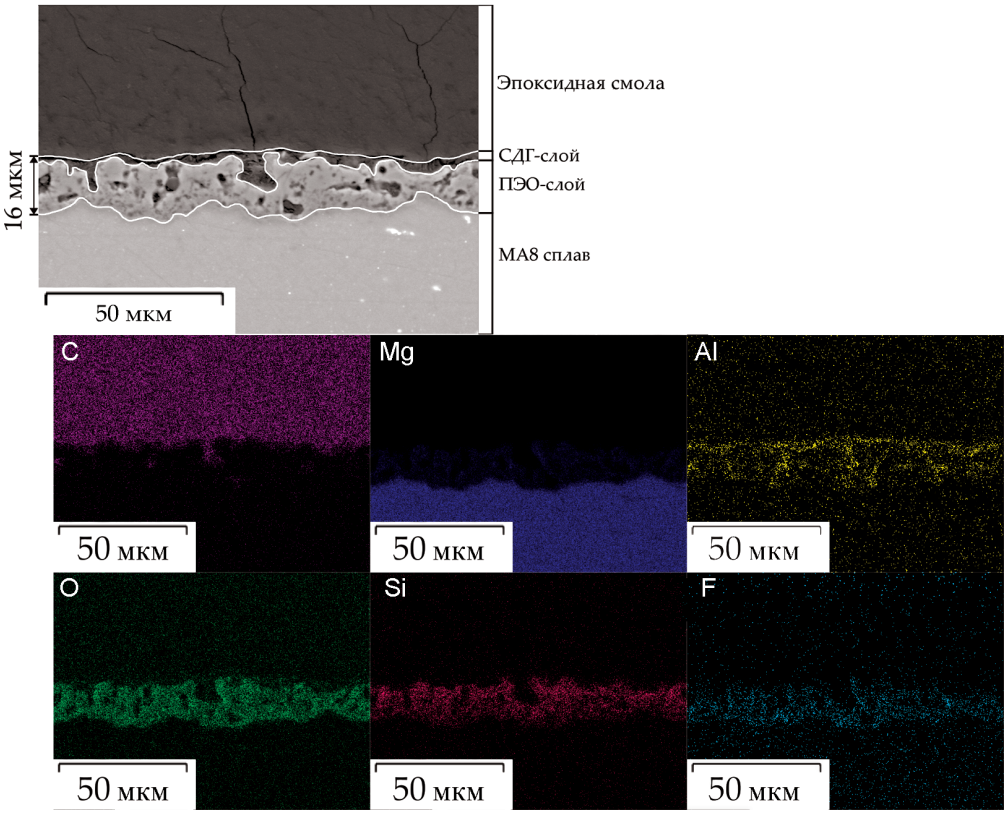


Рис. 3.26. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поперечному сечению покрытия образца ПЭО-СДГ

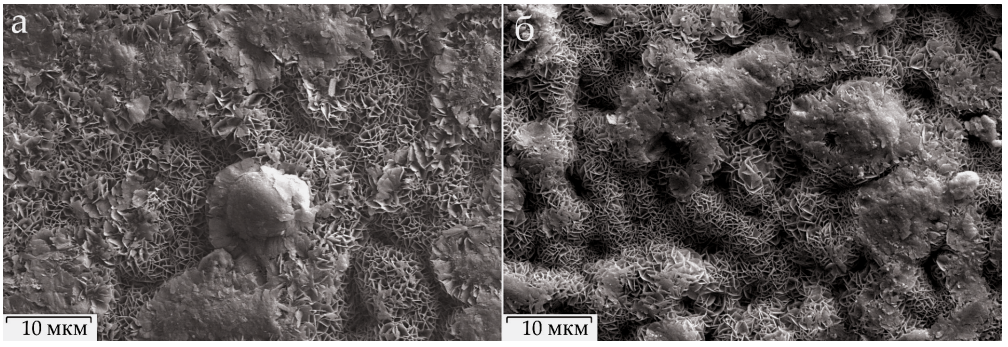


Рис. 3.27. СЭМ-изображения образцов ПЭО-СДГ-Б (а) и ПЭО-СДГ(Б) (б)

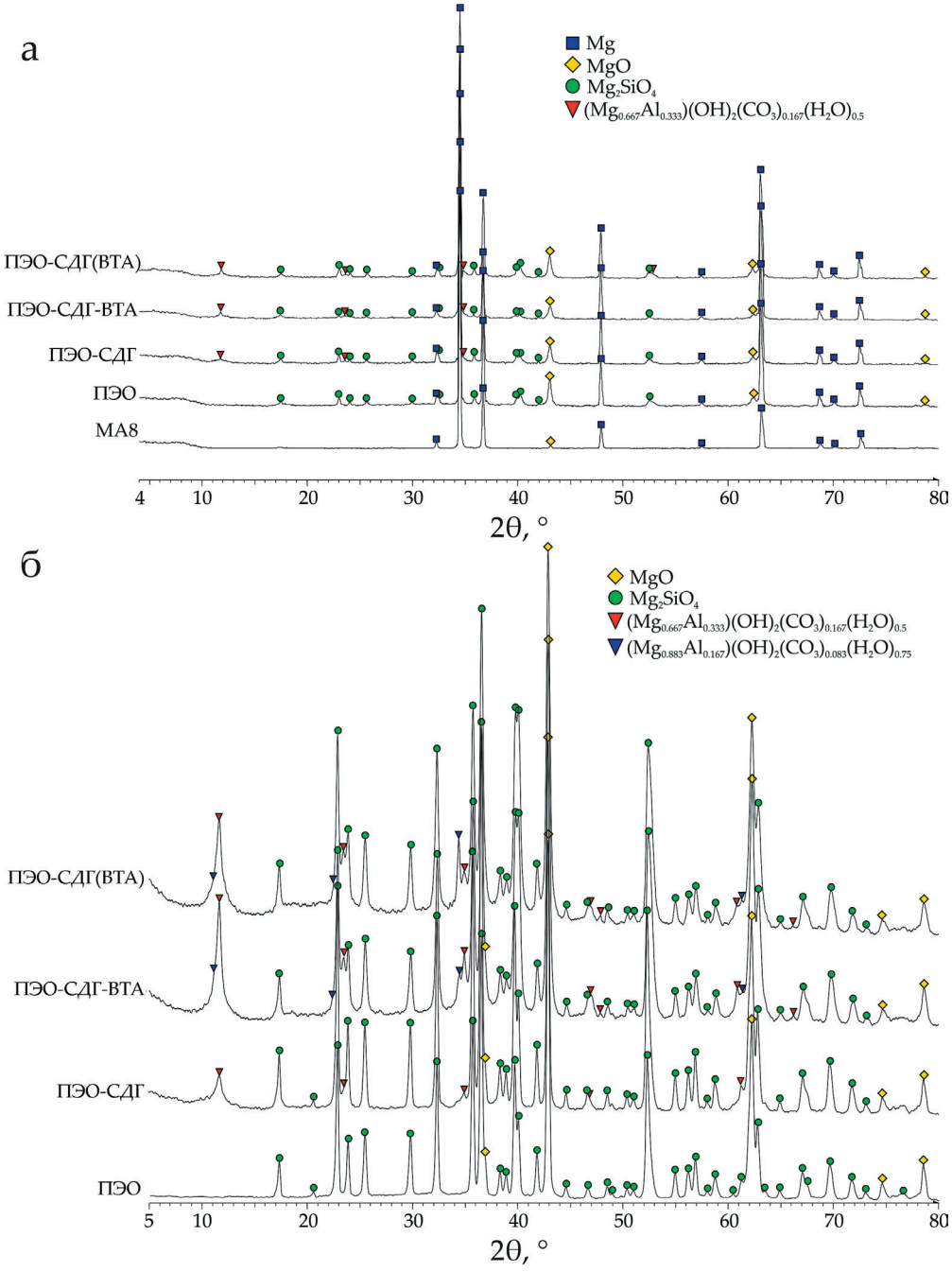


Рис. 3.28. Дифрактограммы, полученные методом РФА (а) и GIXRD (б), для сплава МА8 с различными защитными покрытиями

Результаты обоих методов показывают одинаковый состав исследованных образцов. Однако пик, отвечающий за фазу Mg, с помощью GIXRD не был обнаружен. Сигнал Mg от подложки был зафиксирован на рентгенограмме (рис. 3.28а) из-за низкой отражательной способности ПЭО-покрытия. Фазовый анализ GIXRD не обнаружил в составе покрытий металлического магния. На дифрактограммах GIXRD показана высокая интенсивность пика гидротальката (2θ ≈ 12°, 24° и 35°). Этот эффект обусловлен особенностью данного метода, позволяющего детально изучать фазовый состав верхних слоев поверхности, где обнаружена значительная часть СДГ. На рис. 3.28б видим, что пик при 12° более интенсивный для ПЭО-СДГ-Б, чем для других образцов. Следует отметить, что с помощью GIXRD также была установлена еще одна гидроталькитоподобная фаза с другой стехиометрией $Mg_{0.833}Al_{0.167}(OH)_2(CO_3)_{0.083}(H_2O)_{0.75}$ (синие треугольники на рис. 3.28б). При этом данная фаза выявлена только для образцов со структурами СДГ, интеркалированными бензотриазолом.

Химический состав синтезированных порошков СДГ. Поскольку на рентгенограммах покрытий не установлено пиков бензотриазола, необходимо определить, включен ли BTA в структуру СДГ. Для этой цели были синтезированы порошки СДГ, аналогичные тем, которые сформированы в составе покрытий. Для характеристики порошковых образцов использовали рентгеновский дифрактометр STOE STADI P (STOE & Cie GmbH, Германия) с CuK_β-излучением. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне 2θ = 10°–80° с шагом 0,02°. Анализ дифрактограмм СДГ-р, СДГ(Б)-р и СДГ-Б-р (**рис. 3.29**) позволил рассчитать значения параметра d_{006}. Полученные для порошков СДГ данные четко указывают на структуру двойных слоистых гидроксидов, отличающую их от обычного гидроксида или любого другого объемного или наноструктурированного материала. Дифракции, наблюдаемые от базальных плоскостей, а именно $d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$, выявляют наличие плотно упакованных бруситоподобных слоев, упорядоченных стопками вдоль оси *c*. Эти данные дают информацию о толщине слоя брусита и межслоевом расстоянии. Вариации структуры СДГ наблюдаются в первую очередь в значениях расстояния *d* между соседними плоскостями (003).

Следует отметить, что STOE STADI P имеет аппаратные ограничения – при снятии спектра на малых углах нижний предел 2θ составляет 10°. Следовательно, зафиксировать пик для плоскости (003) не представляется возможным. На дифрактограммах выявляются соединения ромбоэдрической симметрии с четко выраженной слоистой структурой, о чем свидетельствует наличие пиков, соответствующих плоскостям (006) и (009) при 2θ ≈ 23° и 35° соответственно. Для СДГ(Б)-р пик, ответственный за плоскость (006), расположен около 2θ ≈ 22° и является более широким по сравнению с пиками для других образцов. Кроме того, для СДГ(Б)-р помимо пика при 2θ ≈ 35° наблюдался дополнительный пик, соответствующий плоскости (009) при 2θ ≈ 32°. Появление этого пика можно объяснить интеркалированной структурой СДГ, как указано в работе [429]. А более широкий пик для плоскости (006) указывает на включение молекул бензотриазола в структуру СДГ, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния [423]. Таким образом, СДГ(Б)-р представляет собой сочетание интеркалированной и неинтеркалированной гидроталькитных систем. Дополнительные пики, установленные при 2θ ≈ 39°, 47°, 61° и 62°, отвечают кристаллическим плоскостям (015), (018), (110) и (113) соединений СДГ соответственно, как указано в работе [447]. Дифрактограммы образцов СДГ-р и СДГ-Б-р демонстрируют острые, узкие и симметричные пики при низких значениях

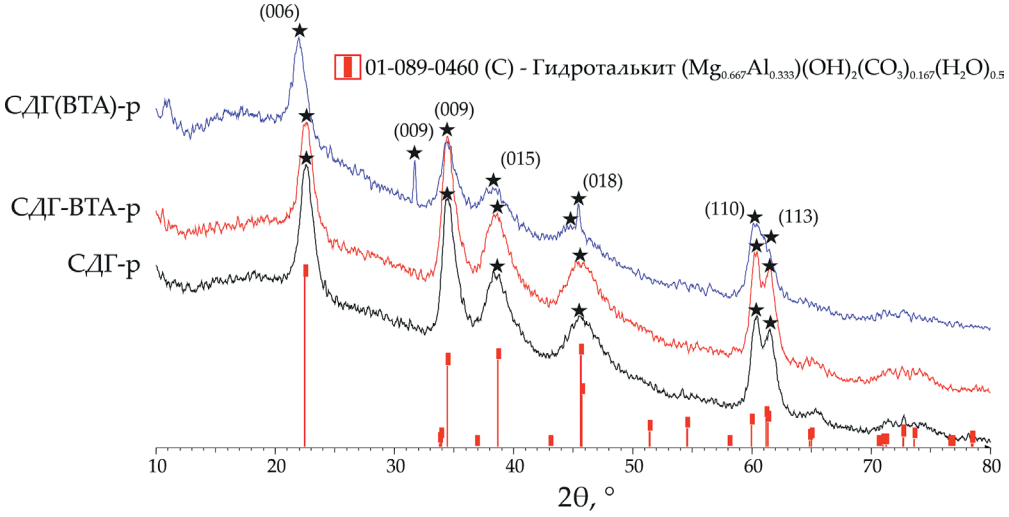


Рис. 3.29. Дифрактограммы порошков СДГ-р, СДГ-Б-р и СДГ(Б)-р

2θ для базальных плоскостей (006) и (009). Напротив, небазальные плоскости (015) и (018) демонстрируют асимметричные и более широкие пики при более высоких значениях 2θ.

Как отмечено выше, из-за аппаратных ограничений прибора в области малых углов значения параметра d_{003} вычислить не удалось. Тем не менее, параметр d_{006} можно рассчитать на основе экспериментальных данных, используя закон Брэгга согласно уравнению (3.1):

$$2d\cdot\sin\theta = n\lambda, \qquad (3.1)$$

где d − постоянная дифракционной решетки (расстояние между плоскостями атомной кристаллической решетки); θ – угол скольжения (брэгговский угол); n представляет собой целое число (порядок диффракционного максимума); λ − длина волны рентгеновских лучей.

Поскольку параметр d_{006} коррелирует с параметром решетки c согласно уравнению (3.2) [448], была проведена оценка увеличения межслоевого расстояния при интеркаляции бензотриазола в структуру СДГ (**табл. 3.14**):

$$c = 3/2(d_{003} + 2d_{006}). \qquad (3.2)$$

Мы видим, что d_{006} увеличивается в следующем порядке: СДГ-р, СДГ-Б-р, СДГ(Б)-р. Можно также предположить, что процесс интеркаляции порошка СДГ и образцов ПЭО-СДГ-Б, ПЭО-СДГ(Б) происходит по разному механизму. В случае порошка внешний вид пиков гидроталькита остается неизменным и лишь часть рефлексов (диффракционных максимумов) плоскостей (006) и (009) смещается в область малых углов. Однако в случае покрытий наблюдалось формирование иной гидроталькитоподобной фазы с другой стехиометрией.

Химический анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Поверхность образцов ПЭО, ПЭО-СДГ, ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б) исследовали в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа) с помощью спектрометри-

Таблица 3.14

Параметры 2θ и d_{006}, полученные и рассчитанные для порошковых образцов

Образец	2θ, °	d_{006}, нм
СДГ-р	22,8	0,3897
СДГ-Б-р	22,3	0,3983
СДГ(Б)-р	22,0	0,4037

Таблица 3.15

Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.% в скобках) исследованных покрытий (до травления / после)

Элемент	Химическое состояние	ПЭО	ПЭО-СДГ	ПЭО-СДГ-Б	ПЭО-СДГ(Б)
Na (1s)	Na^+	1072,7 / 1072,9 (1,6) / (3,3)	1072,0 / 1073,0 (0,3) / (0,3)	1072,2 / 1072,8 (0,5) / (0,3)	1071,8 / 1072,5 (0,3) / (0,3)
F (1s)	CF_x	689,3 / 687,3 (0,3) / (1,6)	– / –	– / –	– / –
	M–F	685,6 / 685,7 (3,0) / (3,8)	– / 686,3 – / (0,4)	– / –	– / –
O (1s)	SiO_x, AlO_x, CO_x, –OH	532,9 / 532,5 (21,3) / (23,8)	532,7 / 532,6 (29,8) / (24,3)	532,7 / 532,8 (28,2) / (24,6)	533,0 / 532,9 (26,5) / (27,2)
	MgO	531,5 / 531,1 (16,1) / (22,0)	531,4 / 531,0 (15,9) / (21,6)	531,4 / 531,2 (15,2) / (19,9)	531,9 / 531,4 (13,0) / (21,3)
N (1s)	$-N=N^+=N^-$	– / –	– / –	– / 404,6 – / (1,5)	– / 404,5 – / (0,7)
	N–C	– / –	– / –	399,9 / 399,9 (0,6) / (0,6)	399,9 / 399,5 (2,3) / (1,1)
C (1s)	CO_3^{2-}	– / –	– / 290,0 – / (2,4)	– / 290,1 – / (2,7)	– / 290,3 – / (1,9)
	O–C=O	288,8 / – (2,7) / –	288,9 / – (3,7) / –	288,7 / – (1,6) / –	288,4 / – (2,2) / –
	C–O–C, C–N	286,4 / – (5,9) / –	286,4 / 286,6 (5,9) / (1,9)	286,3 / 286,9 (2,5) / (1,5)	286,4 / 286,2 (4,3) / (2,5)
	C–C	285,0 / 285,0 (21,4) / (4,0)	285,0 / 285,0 (26,8) / (8,8)	285,0 / 285,0 (27,6) / (7,2)	285,0 / 285,0 (29,6) / (9,6)
	M–C	– / –	– / 283,4 – / (5,4)	– / 283,2 – / (3,3)	– / 283,2 – / (1,7)
Si (2p)	Mg_2SiO_4	102,4 / 102,2 (13,3) / (17,0)	– / –	– / –	– / –
Al (2p)	Al^{3+}	– / –	74,5 / 74,3 (6,8) / (11,6)	74,2 / 74,2 (8,7) / (11,5)	74,3 / 74,3 (7,2) / (13,0)
Mg (2p)	Mg^{2+}	50,3 / 50,2 (14,4) / (24,5)	49,9 / 50,5 (10,7) / (23,2)	49,9 / 50,3 (15,1) / (26,8)	49,9 / 50,5 (14,6) / (20,7)

ческого комплекса SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150. Использовалось немонохроматическое AlK_α-излучение с энергией 1486,6 эВ. Для калибровки спектра использовали линии алифатического углерода (C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Поверхность образцов подвергалась травлению аргоном в течение 3 мин при энергии 5 кэВ для очистки поверхности и анализа внутренних слоев сформированного покрытия. Ионное травление привело к уменьшению толщины покрытия на 3–5 нм.

На **рис. 3.30–3.33** представлены обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения для C и O (для ПЭО и ПЭО-СДГ), а также для C, N и O (для ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО-СДГ-Б). На обзорных спектрах отмечены все пики, включая оже-пики. Согласно результатам расчетов, представленных в **табл. 3.15**, все покрытия содержат Na (в состоянии Na^+), Mg (Mg^{2+}) и O (в виде SiO_x, AlO_x, CO_x, –OH или MgO). Содержание натрия в покрытии составляет 1,6–3,3 ат.% для ПЭО и около 0,3–0,5 ат.% для остальных образцов. Наличие натрия и фторида в покрытиях объясняется солями натрия (метасиликат натрия и фторид натрия), присутствующими в электролите, используемом в процессе ПЭО. Кремний присутствует в покрытии в составе Mg_2SiO_4, что подтверждается данными РФА. Следует отметить, что после формирования СДГ на поверхности ПЭО-слоя содержание натрия, фторида и кремния снизилось.

Во всех покрытиях было установлено значительное количество магния, поскольку это основной элемент в сплаве. Кроме того, защитные покрытия содержат большое количество кислорода. Атомный процент кислорода в оксиде MgO имеет близкие значения для всех покрытий, за исключением образца ПЭО-СДГ(Б), в котором до травления содержание кислорода было 13,0 ат.%. Количество кислорода в форме оксидов и гидроксидов увеличивается с 21,3 ат.% для ПЭО до 29,8 ат.% для ПЭО-СДГ. Это указывает на формирование в покрытиях СДГ, так как данная структура содержит значительное количество карбонатных и гидроксидных групп. Алюминий (в форме Al^{3+}) в количестве от 6,8 до 13,0 ат.% был обнаружен в поверхностном слое образцов, содержащих слоистые двойные гидроксиды.

Азот в форме пиррольного (C-NH) и пиридинового (–N=N^+=N–) типов обнаружен только для покрытий, пропитанных BTA. Его содержание в ПЭО-СДГ(Б) снижается после травления от 2,3 до 1,8 ат.%, что позволяет предположить наличие большей части ингибитора на поверхности. И наоборот, для ПЭО-СДГ-Б содержание азота увеличивается от 0,6 до 2,1 ат.% после стравливания верхнего слоя, что указывает не только на присутствие бензотриазола на поверхности, но и на его включение в межслоевое пространство кристаллитов СДГ.

Присутствие углерода (в виде C–C, O–C=O, C–O–C) в покрытии обусловлено загрязнением поверхности. Его содержание значительно снижается после травления покрытия. Однако в образцах, содержащих СДГ, было также обнаружен углерод в форме CO_3^{2-} и M–C (M – металл). Этот результат обусловлен образованием структуры гидроталькита. Наличие углерода в форме C–N в образце, содержащем BTA, подтверждает успешную импрегнацию СДГ ингибитором.

С помощью *конфокальной рамановской микроспектроскопии* установлено распределение СДГ и бензотриазола на поверхности покрытий (**рис. 3.34** и **3.35**). Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов и их оптические изображения получены с помощью конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec,

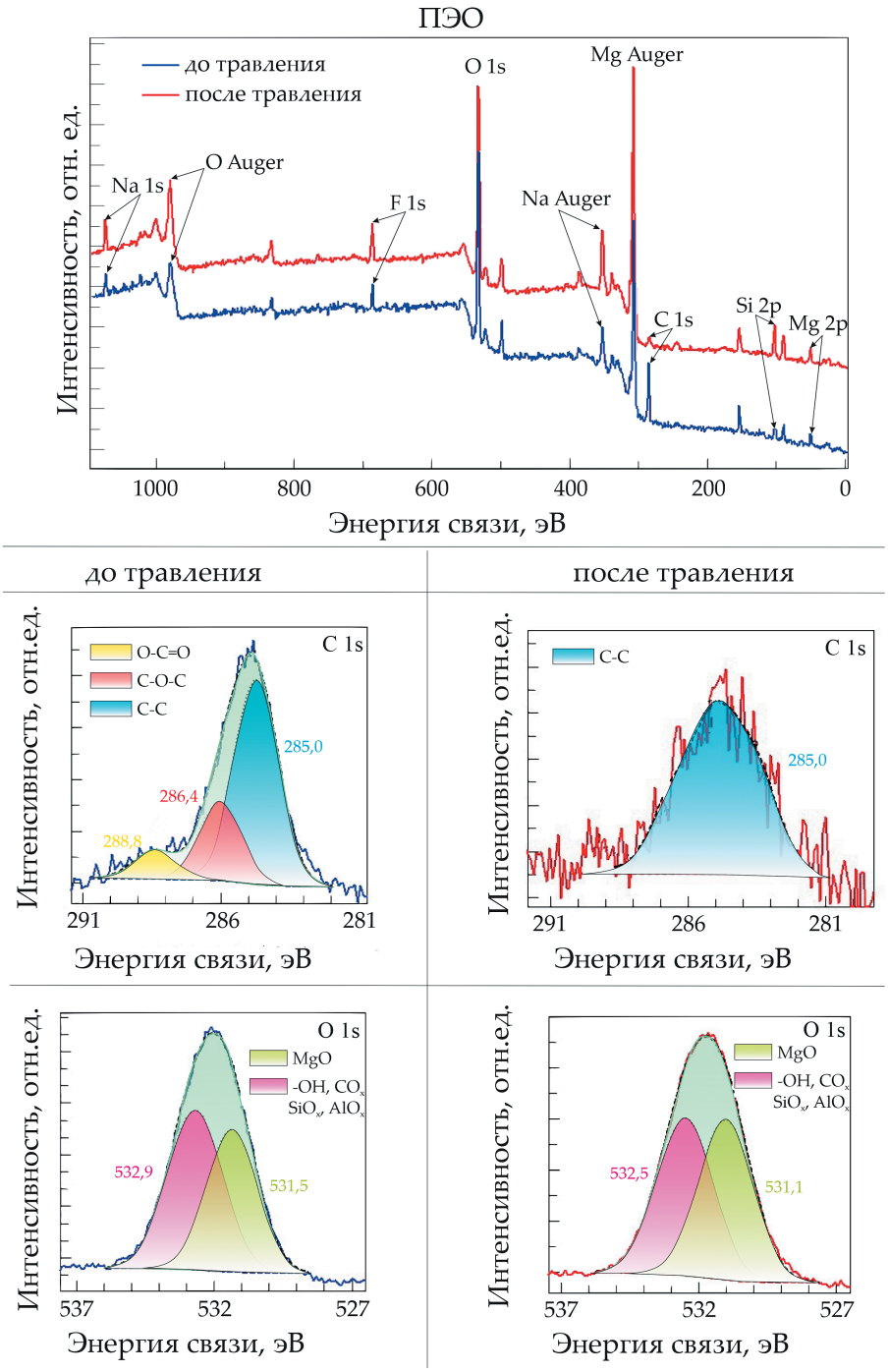


Рис. 3.30. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s и O 1s для образца с ПЭО-покрытием

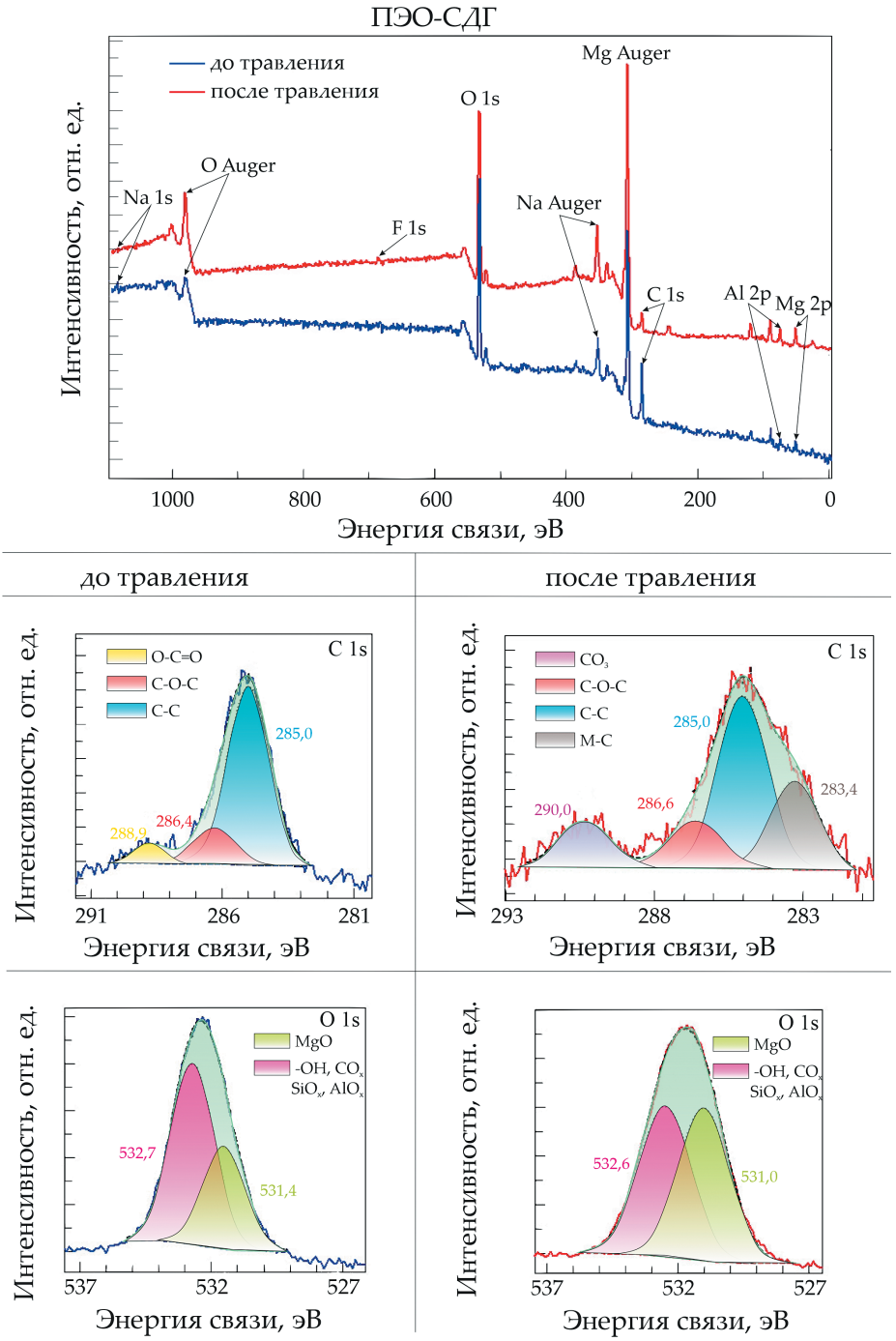


Рис. 3.31. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s и O 1s для ПЭО-образца с СДГ

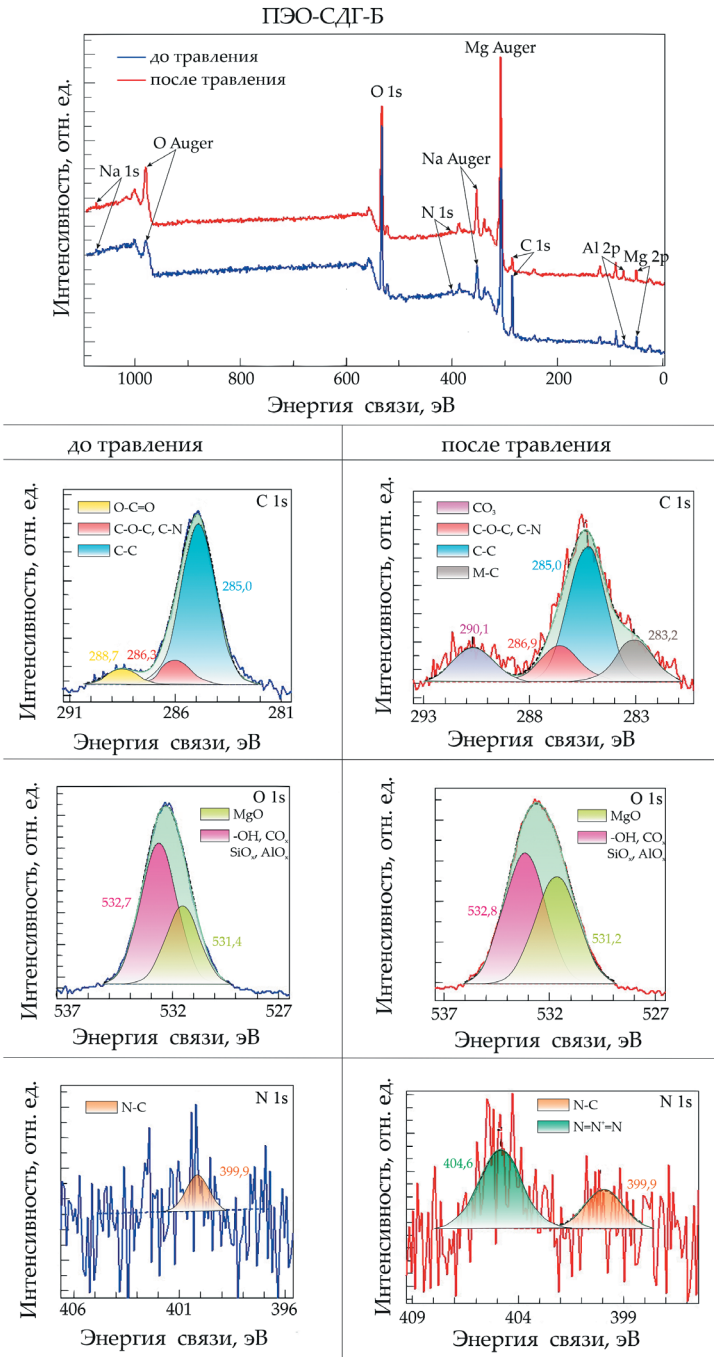


Рис. 3.32. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s и N 1s для образца с СДГ, импрегнированными бензотриазолом

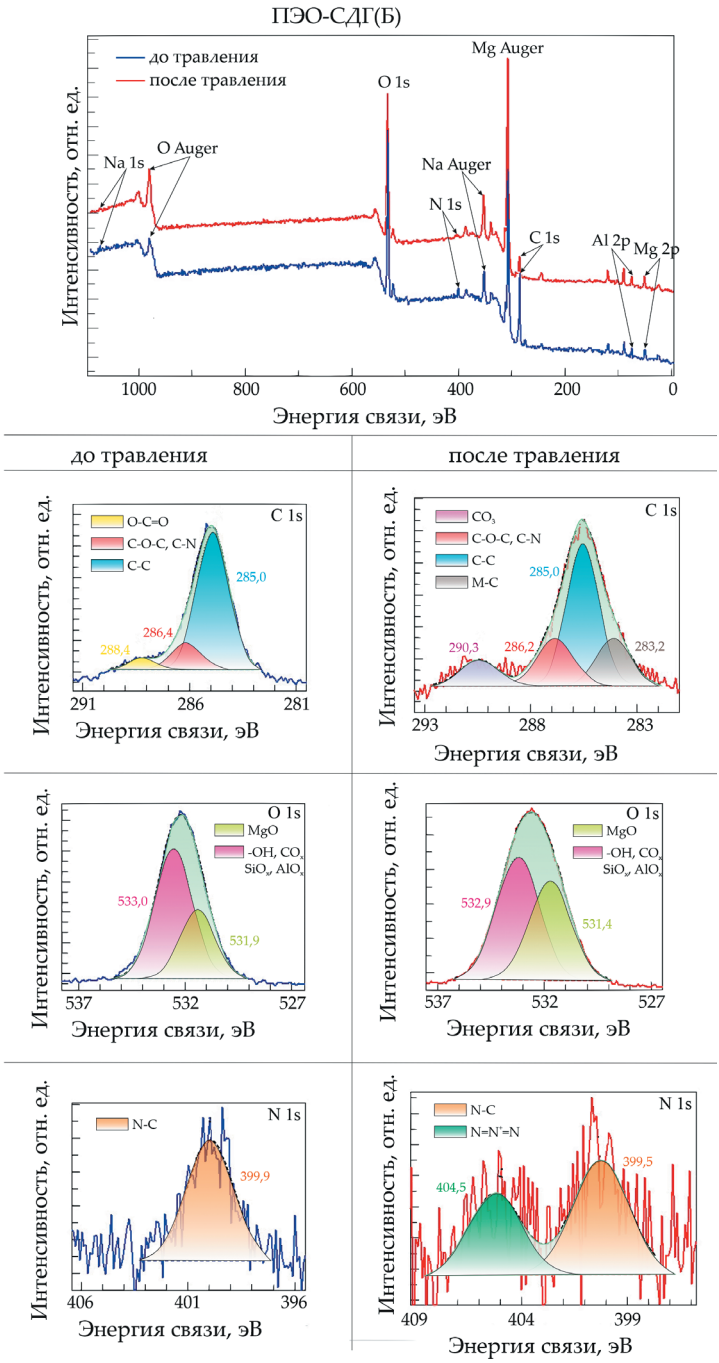


Рис. 3.33. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s и N 1s для образца, модифицированного СДГ и ингибитором одновременно

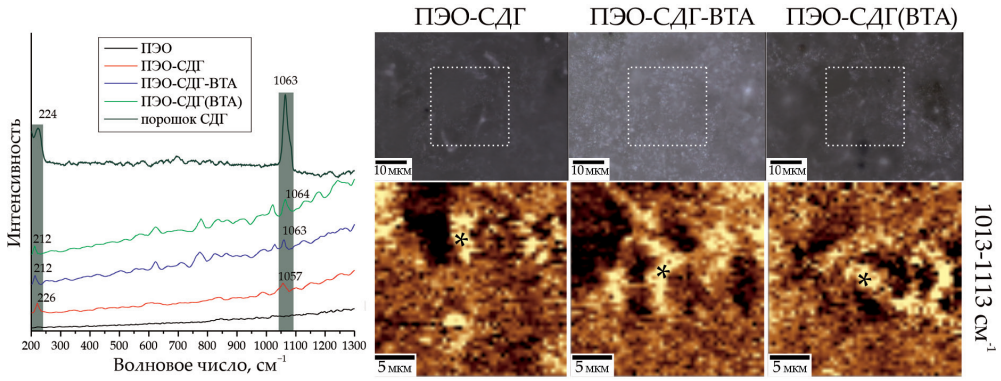


Рис. 3.34. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения СДГ (2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне 1013–1113 см$^{-1}$, соответствующем характеристическому пику карбонат-аниона в СДГ) для исследуемых образцов. Спектры отсняты в точке, отмеченной на 2D-карте

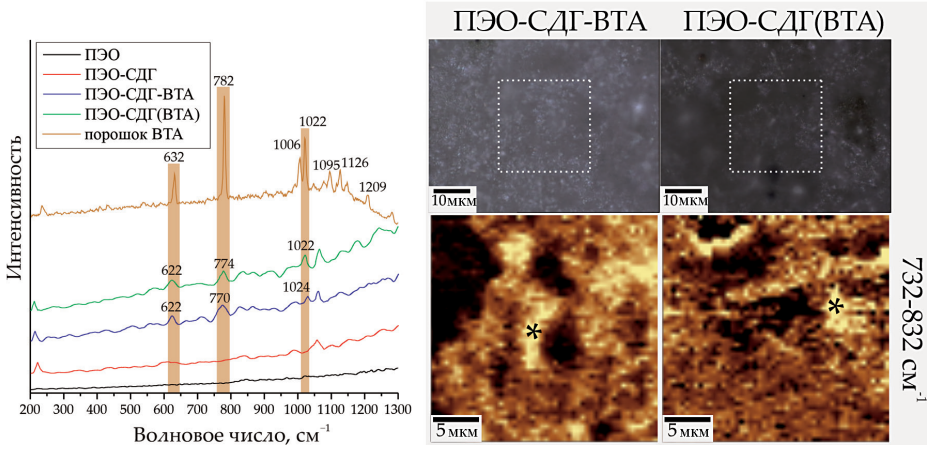


Рис. 3.35. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения ВТА (2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне 732–832 см$^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для бензотриазола) для исследуемых образцов. Спектры отсняты в точке, отмеченной на 2D-карте

Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры комбинационного рассеяния сформированных антикоррозионных слоев были записаны в диапазоне от 100 см$^{-1}$ до 1400 см$^{-1}$ с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для анализа был взят более узкий диапазон с 200 до 1300 см$^{-1}$. Изображения образца получали с помощью объектива со 100-кратным увеличением (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия). 2500 спектров комбинационного рассеяния были сняты с площади 25 × 25 мкм (50 × 50 спектров). Время интегрирования для получения каждого спектра комбинационного рассеяния составляло 1 с. Вычитание фона и коррекцию базовой линии для полученных спектров выполняли с использованием программного обеспечения Origin. Карты распределения СДГ и ВТА по поверх-

ности образцов были построены при анализе спектров в диапазоне волновых чисел, соответствующем характеристическому для устанавливаемого вещества пику.

На спектре комбинационного рассеяния образца СДГ-р (рис. 3.34) установлено два характеристических для данной структуры пика. Пик при 234 $см^{-1}$ связан с валентными колебаниями связи M–O, а пик высокой интенсивности при 1063 $см^{-1}$ соответствует симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} .

Анализ спектра порошка бензотриазола выявляет характерные для данного ингибитора линии (рис. 3.35). Интенсивный пик при 782 $см^{-1}$ соответствует «дышащим» колебаниям (“breathing” vibrations) связей C=C бензольного кольца. Пики при 1006 $см^{-1}$ и 1022 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей, вызванными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также δ(CH)) [410,411]. Пики при 1095 $см^{-1}$ и 1126 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям δ(NH) и δ(CH) соответственно. Узкий пик при 1209 $см^{-1}$ отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний ν(N–N–N) и деформационных колебаний δ(NH). Пик при 632 $см^{-1}$ описывает крутильные колебания связей триазольного цикла [410–412].

Для оценки распределения СДГ (рис. 3.34) и ВТА (рис. 3.35) на поверхности защитных слоев был использован фильтр в области выраженных характеристических пиков для СДГ (1013–1113) $см^{-1}$ и ВТА (732–832) $см^{-1}$. Полученные карты отражают интенсивное распределение этих компонентов по поверхности покрытия, и только на нескольких участках была установлена их невысокая концентрация. О наличии СДГ свидетельствует интенсивный пик при 1063 $см^{-1}$, соответствующий симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} , и пик при 224 $см^{-1}$, отвечающий за валентные колебания связи M–O. Кроме того, было установлено присутствие бензотриазола на поверхности образцов ПЭО-СДГ- ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) с отчетливыми пиками при 632, 782 и 1022 $см^{-1}$. Эти пики связаны с крутильными колебаниями связей в триазольном кольце, «дышащими» колебаниями связей C=C в бензольном кольце и растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце соответственно.

Электрохимические свойства покрытий

Испытания *методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии* проводили с помощью электрохимической системы Versastat MC (Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3,5% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 $см^2$. В качестве противоэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод с потенциалом 0,197 В относительно нормального водородного электрода. Перед электрохимическими измерениями образцы выдерживали в электролите в течение 60 мин для стабилизации электродного потенциала.

Потенциодинамическую поляризацию (PDP) проводили со скоростью развертки 1 мВ/с. Образец был поляризован в анодном направлении в диапазоне потенциалов от –0,25 В до +0,7 В. Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C), анодный (β_a) и катодный (β_c) тафелевские углы наклона определяли с помощью алгоритма оптимизации Левенберга–Марквардта (LEV) путем моделирования этих параметров с применением уравнения Батлера–Фольмера (1.5).

Данный подход целесообразен для установления электрохимических параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов [4,102]. Используемый для моделирования диапазон потенциалов составлял от –0,15 В до +0,15 В в зависимости от E_C. Поскольку экстраполяция анодной поляризационной кривой не всегда рекомендуется для описания коррозионного поведения магниевых сплавов, особенно при нанесении ПЭО-покрытий, I_C также определяли в точке пересечения экстраполированного участка катодной поляризационной кривой с прямой горизонтальной линией, проведенной через E_C [313,449,450]. Для расчета поляризационного сопротивления (R_p) было использовано уравнение (3.3). Для определения данного параметра был проведен отдельный эксперимент методом линейного поляризационного сопротивления [451,452]. Образцы были поляризованы от (E_C – 0,02) В до (E_C + 0,02) В со скоростью развертки 0,167 мВ · $с^{-1}$.

$$R_p = \Delta E / \Delta I \tag{3.3}$$

Результаты оценки защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации представлены на **рис. 3.36** и в **табл. 3.16**. По данным, полученным с помощью алгоритма LEV, плотность тока коррозии (I_C) снизилась по сравнению с базовым ПЭО-слоем в 4 и 29 раз для покрытий, содержащих СДГ, импрегнированные бензотриазолом, при использовании двухступенчатой и одноступенчатой обработки соответственно. Кроме того, поляризационное сопротивление (R_p) имело наибольшее значение для образца ПЭО-СДГ(Б) (табл. 3.16). Электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции (табл. 3.16, в скобках), согласуются с данными, рассчитанными с помощью алгоритма LEV. Наименьшее значение плотности тока коррозии зарегистрировано также для образца ПЭО-СДГ(Б).

Для оценки защитных свойств сформированных покрытий были отсняты импедансные спектры. Частотный диапазон при снятии EIS-спектров варьировал от 100 кГц

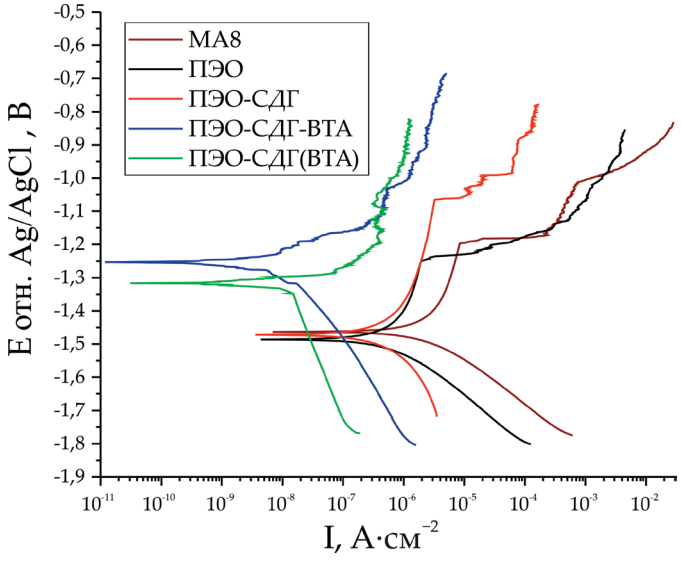


Рис. 3.36. PDP-кривые для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

Таблица 3.16

Рассчитанные электрохимические параметры для исследуемых образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl

Образец	β_a, (мВ)	β_c, (мВ)	E_C, В отн. Ag/AgCl	I_C, А/см^2	R_p, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
МА8	43,3	169,9 (140,9)	–1,51 (–1,52)	$1{,}7\cdot10^{-5}$ ($1{,}1\cdot10^{-5}$)	$8{,}7\cdot10^{2}$	$2{,}68\cdot10^{3}$
ПЭО	97,2	251,6 (236,8)	–1,41 (–1,40)	$4{,}1\cdot10^{-7}$ ($3{,}4\cdot10^{-7}$)	$7{,}4\cdot10^{4}$	$8{,}37\cdot10^{3}$
ПЭО-СДГ	135,3	543,7 (327,2)	–1,42 (–1,40)	$3{,}5\cdot10^{-7}$ ($1{,}7\cdot10^{-7}$)	$1{,}4\cdot10^{5}$	$2{,}02\cdot10^{4}$
ПЭО-СДГ-Б	93,4	183,8 (246,4)	–1,25 (–1,25)	$8{,}8\cdot10^{-8}$ ($1{,}3\cdot10^{-8}$)	$2{,}9\cdot10^{6}$	$6{,}56\cdot10^{4}$
ПЭО-СДГ(Б)	65,5	484,2 (398,3)	–1,32 (–1,34)	$1{,}4\cdot10^{-8}$ ($1{,}0\cdot10^{-8}$)	$3{,}4\cdot10^{6}$	$8{,}48\cdot10^{5}$

Примечание. В скобках приведены электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции.

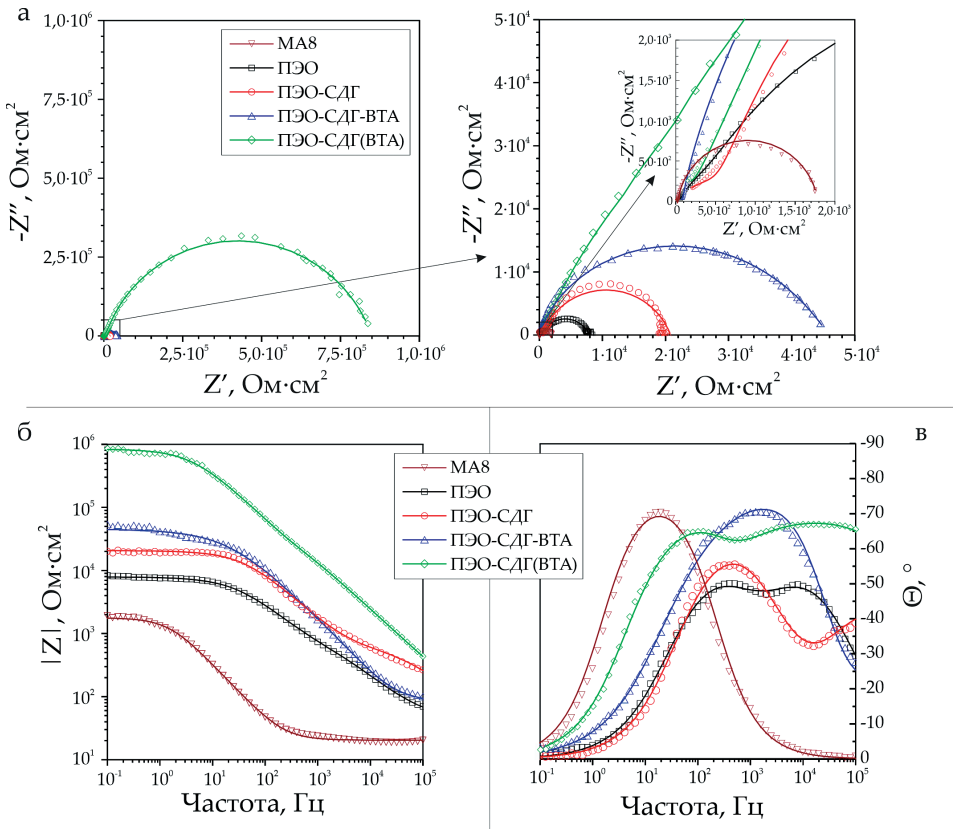


Рис. 3.37. EIS-спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (изменение модуля импеданса (б) и фазового угла (в) от частоты) для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl

до 100 мГц с использованием логарифмической развертки (10 точек на декаду). Эксперимент проводился в течение 24 ч.

Из анализа диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 3.37**) следует, что ПЭО-СДГ(Б) после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl обладает самыми высокими защитными свойствами среди всех образцов. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1Гц}$) составило $8{,}48 \cdot 10^5$ Ом·см^2. Все EIS-спектры для образцов с защитными покрытиями были моделированы с использованием эквивалентной электрической схемы, изображенной на рисунке 3.12д. ЭЭС для данных образцов включает сопротивление электролита (R_S), элементы R_1–CPE_1, которые описывают сопротивление внешнего (пористого) слоя (включая СДГ-структуры, образующиеся на поверхности и в порах ПЭО-покрытия), и геометрическую емкость всего покрытия, а также элементы R_2–CPE_2, характеризующие внутренний беспористый подслой покрытия, а именно его сопротивление и емкость. Вместо идеальной емкости использовался элемент *CPE* из-за неоднородности формируемых покрытий. Следует отметить, что высокое значение модуля импеданса на

Таблица 3.17

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС при выдержке образцов с покрытием, полученным одностадийным и двухстадийным импрегнированием СДГ в 3,5% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	$Q_1 \cdot 10^7$, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		$Q_2 \cdot 10^7$, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
ПЭО-СДГ-Б						
0,3	2,44	0,749	822	4,64	0,796	47 155
2,3	2,88	0,707	699	4,25	0,898	93 509
4,3	2,13	0,717	616	4,27	0,890	117 330
6,3	2,19	0,719	531	4,65	0,891	89 768
8,4	2,89	0,703	513	5,36	0,871	73 500
10,4	2,12	0,730	475	4,87	0,874	67 434
12,4	2,42	0,731	489	5,08	0,882	56 620
14,4	3,42	0,723	509	4,98	0,881	56 620
16,5	4,59	0,704	465	5,87	0,865	47 683
18,5	3,94	0,726	385	6,27	0,859	44 620
20,5	4,30	0,736	398	6,46	0,856	54 270
22,6	3,38	0,754	317	7,22	0,835	49 933
ПЭО-СДГ(Б)						
0,3	0,83	0,769	82 259	0,11	0,911	766 460
2,3	1,77	0,722	7 973	0,14	0,960	236 000
4,3	2,03	0,723	4 739	0,32	0,917	158 350
6,3	1,75	0,752	4 989	0,35	0,953	192 360
8,4	3,60	0,699	2 888	1,10	0,971	81 864
10,4	7,18	0,677	599	3,20	0,964	107 690
12,4	3,51	0,736	525	3,21	0,958	66 226
14,4	5,56	0,707	545	3,25	0,929	79 158
16,5	4,52	0,727	468	4,10	0,886	64 400
18,5	4,35	0,732	414	5,94	0,849	72 687
20,5	2,84	0,749	348	7,01	0,770	65 609
22,6	2,56	0,759	330	9,75	0,785	59 870

частоте 100 кГц, связанное с сопротивлением электролита, можно объяснить высокоразвитой поверхностью покрытий с СДГ, обладающих многоуровневой шероховатостью.

Импедансные спектры для всех образцов записывались каждые 2 ч в течение 24 ч. Однако чтобы показать различия в защитных свойствах и морфологии СДГ-содержащих покрытий, пропитанных BTA разными методами, в **табл. 3.17** представлены расчетные параметры только для ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б). Для образца ПЭО-СДГ-Б поляризационное сопротивление (R_1+R_2) увеличивается до максимального значения в течение 4,3 ч выдержки. Затем этот параметр снижается до более высокого, чем в начале эксперимента, уровня сопротивления (**рис. 3.38**). Осциллирующее поведение наблюдается в случае образца ПЭО-СДГ(Б), для которого сумма R_1 и R_2 уменьшается в течение 4,3 ч выдержки, а затем, спустя 6,3 ч пребывания в агрессивной среде, увеличивается. Эта тенденция сохраняется на протяжении всего времени эксперимента.

Полученные результаты указывают на то, что эффективность ингибитора в сформированных защитных слоях варьирует в зависимости от метода импрегнирования СДГ-структур. Это связано с тем, что BTA может не только проникать в структуру СДГ, но и адсорбироваться на поверхности слоистых двойных гидроксидов. В случае одностадийного формирования импрегнированного СДГ максимальная активность ингибитора проявляется в первые часы после выдержки образца. РФЭС-анализ (табл. 3.15) позволил установить более высокую концентрацию BTA на поверхности СДГ для этого образца по сравнению с образцом ПЭО-СДГ-Б, сформированным в результате двухстадийного процесса. В результате контакта материала с агрессивной средой происходит выход ингибитора (десорбция) с поверхности защитного слоя, и более выражена способность к самовосстановлению в начальной стадии выдержки образца, что подтверждается изменением параметра R_1+R_2. Следует отметить, что начальное поляризационное сопротивление покрытия ПЭО-СДГ(Б) в 90 раз превышало значение данного параметра для образца с базовым ПЭО-слоем. Параметры Q (коэффициент *CPE*) и n (экспоненциальный коэффициент *CPE*) незначительно изменяются в процессе выдерж-

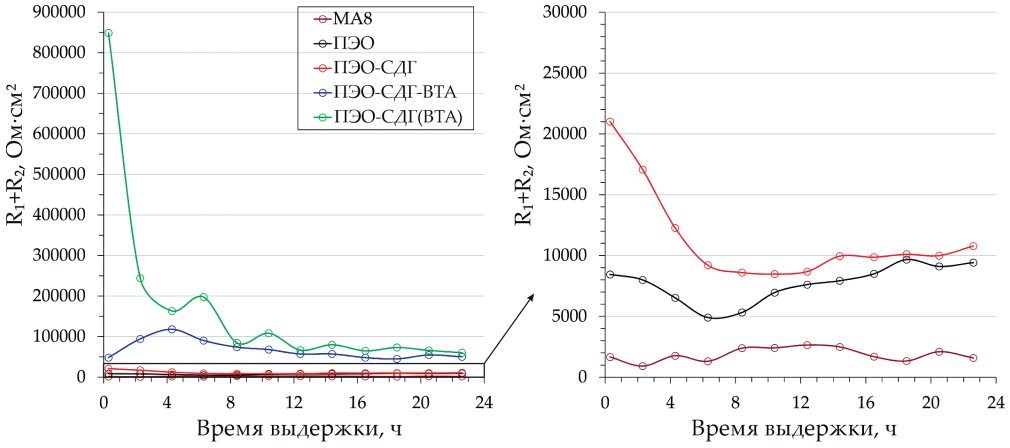


Рис. 3.38. Изменение значений R_1+R_2, рассчитанных для исследуемых образцов (для сплава MA8 без покрытия моделирование импедансных спектров осуществлялось при использовании ЭЭС с одной R_1–CPE_1-цепочкой)

ки образцов. Однако финальные значения Q_1 и Q_2 возрастают по сравнению с исходной величиной. Вероятно, это связано с частичной деградацией покрытия и уменьшением его толщины. Погрешности при расчете параметров элементов ЭЭС были <5 %. Величина хи-квадрата составила около $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$.

Локальные электрохимические исследования

Исследования коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне проведены с использованием локальных сканирующих методов – метода сканирующего вибрирующего зонда (scanning vibrating electrode technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (scanning ion-selective technique, SIET), входящими в состав системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США). Для проведения локальных измерений участок исследуемого образца изолировали пчелиным воском. Активная площадь образца составляла около 3 мм^2 и включала два искусственно созданных дефекта, выполненных на станке с ЧПУ, оснащенном сверлом с диаметром 300 мкм (Pi Di Precision, Китай). Подробная методология проведения SVET/SIET-тестов представлена в работах [82,100,125].

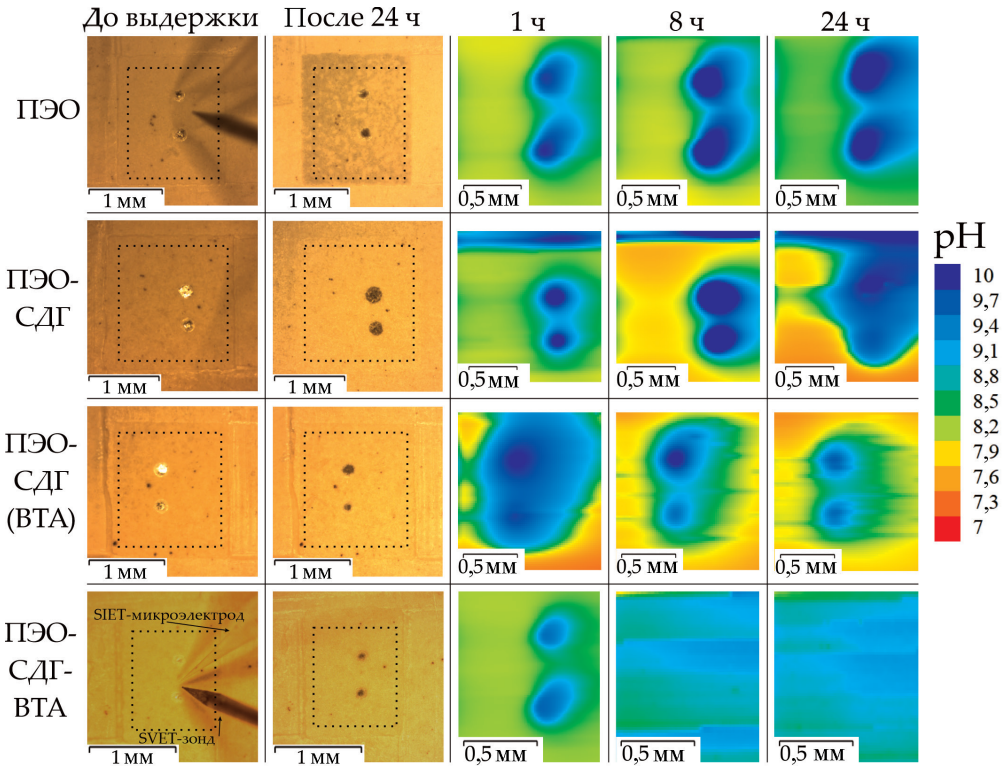


Рис. 3.39. Распределение локального pH (SIET-карты) на поверхности защитных покрытий с искусственно созданными дефектами, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

Сканирование выбранного участка поверхности с использованием SVET-электрода позволяет получить данные об изменении величины локальной плотности тока на границе раздела фаз электрод/электролит, обусловленной формированием микрогальванических пар на поверхности исследуемого материала. Измерения SVET проводились с использованием платиново-иридиевого зонда с диаметром сферического кончика, покрытого платиновой чернью, 10 мкм. Учитывая шероховатость поверхности и неоднородность сформированных покрытий, SVET-зонд был расположен на расстоянии 105 ± 5 мкм над поверхностью. Частота вибрации электрода составила 320 Гц (направление оси *z*) и 120 Гц (направление оси *x*). Амплитуда вибрации была установлена на уровне 20 мкм.

Принцип работы SIET базируется на методе микропотенциометрии. Метод сканирующего ионоселективного электрода регистрирует изменения концентрации ионов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+ – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) в растворе на границе с поверхностью исследуемого электрода (образца). Для локальных SIET-измерений использовался сканирующий ионоселективный (H^+) микроэлектрод, расположенный на расстоянии 55 ± 5 мкм над поверхностью образца. Длина колонки с ионоселективной мембраной составляла 50–60 мкм. SIET-электрод калибровали в растворе NaCl с фиксированным значением pH согласно уравнению Нернста, с углом

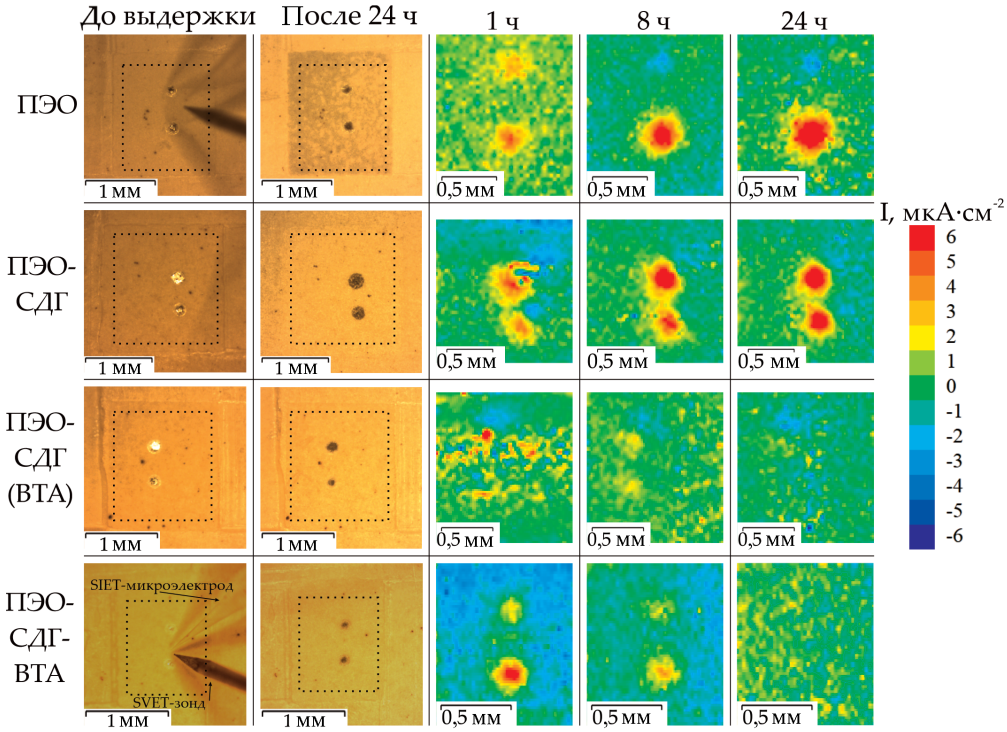


Рис. 3.40. Распределение локальной плотности тока (SVET-карты) для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

наклона 58,0 ± 0,6 мВ·pH^{-1}. Для сканирования поверхности образца использовалось программное обеспечение LV-4 (ScienceWares, США). При проведении квазиодновременных испытаний SVET-зонд располагался относительно SIET-электрода на расстоянии: 50 мкм по оси *x*, 25 мкм по оси *y* и 60 мкм по оси *z*. Такое расположение электродов друг относительно друга было реализовано для предотвращения возможного смешивания электролита и выхода из строя стеклянного SIET-электрода из-за разнонаправленной вибрации SVET-зонда. Электролит обновляли каждые 4 ч для обеспечения стабильного значения проводимости среды на уровне 25,6 мСм/см. SIET-электрод обновляли после каждого эксперимента во избежание загрязнения кончика капилляра продуктами коррозии. Весь эксперимент длился 24 ч, каждое сканирование состояло из 41 × 41 шагов электродов (в плоскости *x*–*y*).

На каждом типе покрытия были сформированы два искусственных дефекта для имитации локальных повреждений и изучения процесса самовосстановления. Для образца с ПЭО-покрытием на карте распределения pH (**рис. 3.39**) в области дефекта обнаруживаются участки локального повышения водородного показателя (область, отмеченная синим цветом), площадь которых со временем увеличивается, что указывает на интенсивный коррозионный процесс. Это защелачивание является результатом протекания катодной реакции при коррозии магния, характеризующейся выделением H_2 и OH^-. Карта распределения локальных значений плотности тока (**рис. 3.40**, образец ПЭО) отражает расширение анодной зоны (область, отмеченная красным цветом) внутри области дефекта с течением времени выдержки образца. Аналогичные наблюдения были сделаны для образца ПЭО-СДГ. SVET- и SIET-карты отображают увеличение площади зоны с высокими значениями локального pH и локальной плоскости тока. Поскольку в составе защитных покрытий нет веществ, снижающих интенсивность коррозионного процесса после образования дефектов, образцы начинают активно разрушаться. Напротив, для образцов, содержащих ингибитор коррозии, наблюдалось снижение локальных

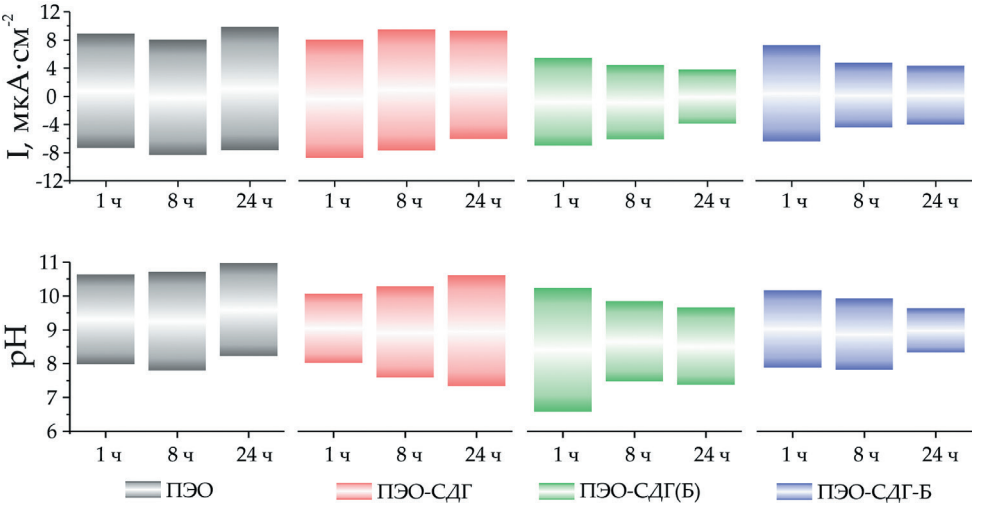


Рис. 3.41. Изменение локального pH и локальной плотности тока для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий при выдержке в 3,5% растворе NaCl

токов и уменьшение площади щелочной области внутри дефекта при выдержке образцов в коррозионной среде. В случае образца ПЭО-СДГ(Б) изменения pH и локальной плотности тока более выражены в сравнении с ПЭО-СДГ-Б. Снижение электрохимической активности области с высоким локальным pH и плотностью анодного тока в зоне дефектов происходит через 8 ч выдержки.

Полученные с помощью локальных сканирующих электрохимических методов результаты обобщены в виде гистограммы (**рис. 3.41**), отражающей минимальные и максимальные значения локального pH и локальной плотности тока для каждого образца. Изменение во времени этих параметров свидетельствует о пассивации образцов с покрытиями, содержащими ингибитор. Для образцов же, не содержащих BTA, интенсивность коррозионной активности возрастает со временем выдержки.

Скорость коррозионной деградации образцов

Скорость коррозии определяли *волюмометрическим и гравиметрическим методами* в 3,5% растворе NaCl в течение 7 сут. Скорость коррозии по изменению удельного объема выделившегося водорода, P_H, рассчитывали по уравнению (1.1). Скорость коррозии при использовании гравиметрическиого метода, P_W, рассчитывали по уравнению (1.2).

На **рис. 3.42** представлено изменение удельного объема выделившегося водорода в процессе коррозии образца при выдержке в 3,5% растворе NaCl. Данные для образца из сплава магния МА8 без покрытия приведены для сравнения. Наиболее интенсивное выделение водорода (среди образцов с защитными покрытиями) было установлено для сплава с ПЭО-покрытием. Небольшое замедление на 5-е сутки выдержки может быть связано с образованием пленки из продуктов коррозии – гидроксида магния. Тенденция изменения удельного объема H_2 для ПЭО-СДГ схожа с образцом ПЭО. Небольшое снижение скорости коррозии для образца ПЭО-СДГ, зарегистрированное между 4-ми

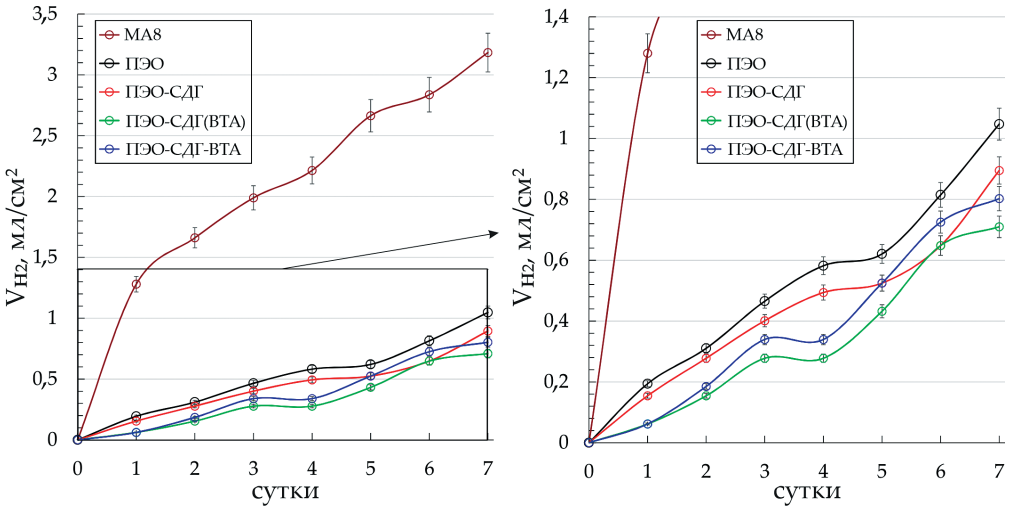


Рис. 3.42. Изменение удельного объема выделившегося водорода в течение 7 сут выдержки образцов в 3.5% растворе NaCl

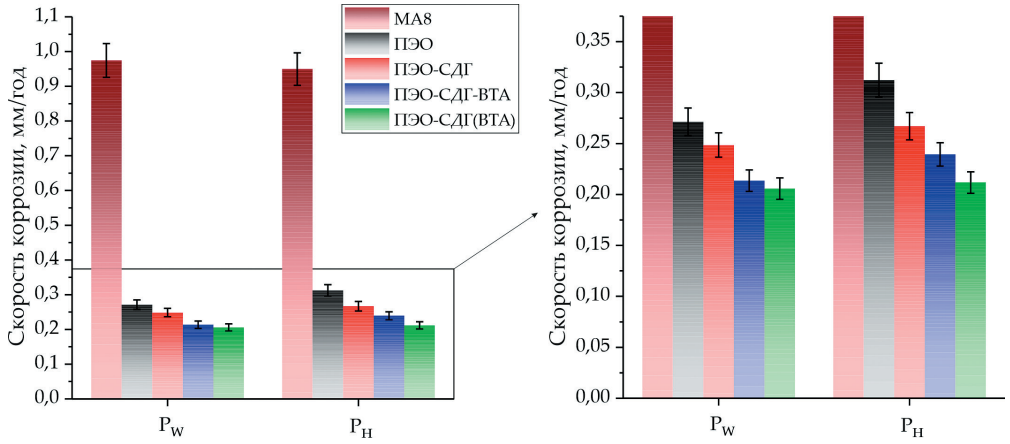


Рис. 3.43. Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_w) и волюмометрическим (P_H) методами, после 7 сут выдержки образцов в 3.5% растворе NaCl

и 6-ми сутками выдержки, можно объяснить положительным действием карбонат-ионов, диффундирующих из структуры гидротальката.

Коррозионное поведение образцов ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО-СДГ-Б в 3,5% растворе NaCl было сходным. На 4-е и 7-е сутки интенсивность выделения водорода снижалась, что может быть следствием активного действия ингибитора.

Изменение значений скорости коррозии, оцененной с использованием двух разных методов (волюмометрического и гравиметрического, **рис. 3.43**), отражает устойчивую тенденцию к снижению данного параметра для исследуемых образцов в следующей последовательности: ПЭО→ПЭО-СДГ→ПЭО-СДГ-Б→ПЭО-СДГ(Б). Скорость коррозии для ПЭО-СДГ(Б) была примерно на 30 % ниже, чем для образца ПЭО (значения P_H составили 0,21 мм/год и 0,31 мм/год для образцов ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО соответственно).

3.2.2 Механизм активной антикоррозионной защиты сплава с СДГ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом

На основе анализа полученных экспериментальных данных предложен механизм процесса самовосстановления покрытия, содержащего пленку из слоистых двойных гидроксидов, пропитанную ингибитором (ПЭО-СДГ(Б)). Для сравнения приведена модель коррозионной деградации сплава с базовым ПЭО-слоем.

Инициация коррозии происходит в области образования дефекта композиционного покрытия, состоящего из ПЭО-слоя и СДГ-слоя, импрегнированного бензотриазолом (**рис. 3.44**, Ia). При контакте зоны дефекта с агрессивной средой происходит локальное подщелачивание среды и растворение магния, согласно реакциям (1.8) и (1.7) (рис. 3.44, IIa).

Во время коррозионного процесса анион бензотриазола $(C_6H_4N_3)^-$ (обозначен как $(BTA\text{-}H)^-$) диффундирует и образует комплекс $Mg(C_6H_4N_3)_2$ (обозначен как $Mg(BTA\text{-}H)_2$) в зоне дефекта, согласно реакциям (3.4, 3.5) (как показано на рис. 3.44, IIa). Молекулы

BTA и комплекс $Mg(BTA\text{-}H)_2$ образуют участки, на которых происходит активация образования $Mg(OH)_2$ (реакция (1.10)) (рис. 3.44, IIIа).

$$BTA + H_2O \rightarrow BTA\text{-}H^- + [H_3O]^+ \quad (3.4)$$

$$2(BTA\text{-}H^-) + Mg^{2+} \rightarrow Mg(BTA\text{-}H)_2 \quad (3.5)$$

Аналогичный процесс происходит при возникновении дефекта в базовом ПЭО-покрытии, не содержащем СДГ и ингибитора (рис. 3.44, Iб). В дефекте ПЭО-покрытия инициируется процесс деградации магниевого сплава (рис. 3.44, IIб), в результате чего формируется некристаллический и неплотный слой гидроксида магния (рис. 3.44, IIIб). В образце же ПЭО-СДГ(Б) (рис. 3.44, IIIа) образуется более компактный и кристаллический $Mg(OH)_2$. Следовательно, кристаллизация продуктов коррозии происходит с большей скоростью, что приводит к более эффективному заживлению дефектного участка поверхности [10,58,435,453]. Возможное образование комплекса $Mg(BTA\text{-}H)_2$ (реакция 3.5) также может препятствовать снижению коррозионной активности образца с ингибиторсодержащим покрытием.

Следует отметить, что в научной литературе описаны способы формирования ПЭО-покрытий на сплаве МА8 [2,6,29] и других сплавах магния [454–458], обладающих более высокими антикоррозионными свойствами по сравнению с защитными слоями, представленными в этом разделе. В некоторых из этих работ базовое ПЭО-покрытие было усовершенствовано с использованием полимерных материалов. Однако

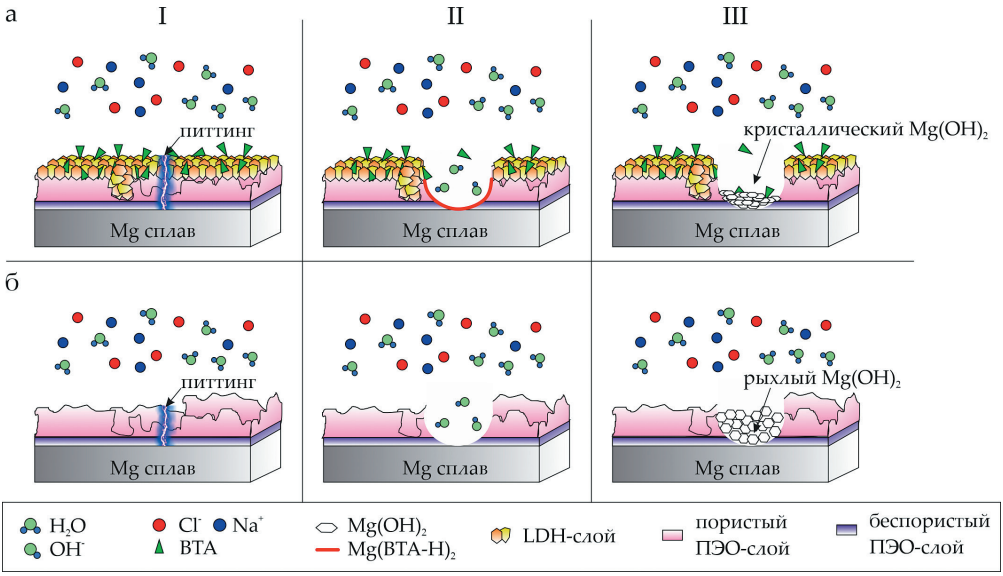


Рис. 3.44. Механизм коррозионной деградации магниевого сплава с ПЭО-СДГ(Б)-покрытием (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициируется коррозионный процесс, приводящий к растворению магниевой матрицы (а, б); BTA диффундирует в дефектную зону с возможным образованием $Mg(BTA\text{-}H)_2$ (а); III – молекулы BTA и слой $Mg(BTA\text{-}H)_2$ ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $Mg(OH)_2$ (а); рыхлые продукты $Mg(OH)_2$ образуются в зоне дефекта базового ПЭО-покрытия (б)

при выдержке образцов с такими защитными слоями в агрессивных средах неизбежно происходит ухудшение антикоррозионных характеристик ПЭО-слоя. Поэтому нашей целью было создание на образце с ПЭО-покрытием дополнительного барьерного слоя, который одновременно служил бы контейнером для ингибитора, обеспечивая активную защиту материала от коррозии. Представленный в данном разделе метод формирования СДГ может быть использован для улучшения защитных свойств других систем ПЭО-покрытий, разработанных для магниевых сплавов, в том числе слоев с высокими исходными значениями коррозионной стойкости. Такой подход позволяет обеспечить длительную антикоррозионную защиту магнию и его сплавам, что расширяет возможности применения этого материала в различных областях промышленности и медицины. Следующим шагом в данном исследовании является разработка полимерсодержащих покрытий на основе интеркалированной системы ПЭО-СДГ или ПЭО-слоев, содержащих наноконтейнеры иного типа, импрегнированные ингибитором коррозии.

3.3. Галлуазитсодержащие защитные слои, импрегнированные ингибитором коррозии

Развитие биомедицинских технологий, в частности биоинженерии, направлено на разработку и исследование новых объектов и конструкций для компенсации пониженных либо утраченных физиологических функций. В настоящее время широко исследуются перспективы применения биорезорбируемых материалов в медицинской практике. Использование биомедицинских изделий из магния и его сплавов ограничено в связи с повышенной активностью данного материала (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет –2,41 В), склонностью к неоднородной деградации и высвобождению водорода в процессе коррозии. Комплексный подход к подбору состава сплава и способов обработки поверхности открывает перспективу изготовления временного, работающего под нагрузкой, биорезорбируемого имплантата для остеосинтеза. Использование такого устройства позволит избежать повторного хирургического вмешательства, при этом обеспечит механическую целостность имплантата в течение всего периода заживления, стимуляцию процесса остеосинтеза, снижение скорости высвобождения водорода в процессе разрушения, а также полную беспрепятственную абсорбцию продуктов деградации материала [169].

Как было показано в литературе и наших исследованиях, среди прочих методов защиты магния и его сплавов от коррозии плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) отличается простотой, технологичностью, функциональностью, а также возможностью формирования поверхностных слоев с широким диапазоном состава и свойств [167]. Оптимизация состава электролита и режима формирования гетерооксидных покрытий направлена на улучшение барьерных свойств материала, повышение его биосовместимости и придание биоактивности [169]. Развитый рельеф ПЭО-покры-

тия с наличием пор и микродефектов в совокупности с его гидрофильными свойствами способствуют адгезии и пролиферации клеток костной ткани. Тем не менее, в некоторых случаях уровня коррозионной защиты ПЭО-покрытия недостаточно, поскольку дефекты барьерного слоя могут стать участками инициации и развития коррозионных процессов при контакте с хлоридсодержащими средами. Для улучшения уровня электрохимической защиты и обеспечения контролируемой равномерной коррозионной деградации поверхность ПЭО-слоя необходимо модифицировать с использованием безвредных для человека защитных агентов.

Известно, что эффективным и простым методом защиты электрохимически активных материалов является формирование ингибиторсодержащих поверхностных слоев [459]. В разделе 3.1 была показана эффективность введения бензотриазола в состав защитных композиционных полимерсодержащих покрытий (КП) на магниевом сплаве МА8. Установлено, что формирование гибридных покрытий, содержащих ВТА в концентрации 0,1 М и поликапролактон (6 масс.%), способствует увеличению $|Z|_{f=0.1Гц}$ более чем на 2 порядка в сравнении с КП без ингибитора при выдержке в 0,9% растворе хлорида натрия [18]. Также было выявлено, что импрегнирование базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии без дальнейшего запечатывания полученных микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом не обеспечивает длительную антикоррозионную защиту, а также снижает эффективность самозалечивания. Это ограничивает контроль скорости резорбции магния и его сплавов. Значит, необходимо создать подходящую структуру ингибиторсодержащего покрытия, обеспечивающую направленный выход вещества для эффективной защиты материала от коррозионного воздействия.

В настоящее время в качестве наноконтейнеров для различных агентов изучается возможность применения нанотрубок галлуазита (ГНТ). В работе [460] проводили загрузку нанотрубок смесью ингибиторов – бензоата натрия, бензотриазола и лауриновой кислоты. Добавление заполненных игибиторами ГНТ в состав эпоксидных покрытий (ЭП) на низкоуглеродистой стали способствует существенному повышению коррозионной стойкости образцов в сравнении с данными, полученными для ЭП без ингибиторсодержащих нанотрубок.

Авторами [461] представлен способ нанесения на сплав магния AZ91D золь-гель покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита, загруженные смесью нитрата церия и н-пропоксида циркония. Увеличение емкости нанотрубок достигалось путем травления в 1 М растворе серной кислоты. Дополнительно для ограничения выхода ингибитора были сформированы полимерные микрокапсулы на концах ГНТ. На основании комплексного анализа защитных свойств полученных покрытий методами гравиметрии, SVET (сканирующего вибрирующего электрода), EIS (электрохимической импедансной спектроскопии) и PDP (потенциодинамической поляризации) было установлено значительное повышение уровня коррозионной защиты самозалечивающихся покрытий в сравнении с золь-гель матрицей без ингибитора.

По данным исследования [462], заполнение галлуазитных нанотрубок салициловой кислотой и диклофенаком натрия позволяет осуществить функцию направленной доставки лекарственных веществ. Авторами исследования [463] показано, что зеиновые пленки с ГНТ, загруженными эфирным маслом карвакрола, обеспечивали высокую эффективность бактерицидной защиты против таких бактерий, как *Escherichia coli*

и *Staphylococcus aureus*, и могут быть использованы в качестве антимикробного компонента упаковки пищевых продуктов для сохранения их качества.

Авторами [464] описывается способ формирования на магниевом сплаве AZ31 покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) в электролите, содержащем нанотрубки галлуазита, загруженные 2-аминобензимидазолом. Электрохимическая импедансная спектроскопия, а также ускоренные климатические испытания в камере соляного тумана показали, что МДО-покрытия с загруженными ингибитором ГНТ существенно улучшают коррозионную стойкость материала в сравнении с МДО-покрытиями без ГНТ и с МДО-покрытиями с ГНТ без ингибитора. Работа [465] посвящена исследованию защитных свойств сформированных на стали композиционных покрытий на основе полиолефина, содержащих галлуазитные нанотрубки, загруженные додецилсульфатом натрия и модифицированные оксидом церия CeO_2. Электрохимические испытания методом EIS после 30 дней выдержки исследуемых образцов в 3,5% растворе NaCl выявили, что модификация полиолефиновой пленки защитными агентами способствует существенному увеличению стойкости исследуемого материала к коррозии. В работе [10] формировали защитные ПЭО-покрытия на магниевом сплаве AM50 в силикат-фторидных электролитах, содержащих нанотрубки галлуазита без ингибитора, а также ГНТ, загруженные бензотриазолом. Было установлено, что введение галлуазитных нанотрубок, содержащих ингибитор коррозии, не только способствует повышению коррозионной стойкости, но и придает образцам свойство самозалечивания.

Однако при ПЭО, ввиду наличия вблизи разрядных каналов локальных областей с высокой температурой (температура в плазменном канале микроразряда достигает 10 000 К), большая часть ингибитора может сгорать, и эффективность активной коррозионной защиты может быть существенно снижена.

В данном разделе предложен новый способ формирования на магниевом сплаве МА8 защитных покрытий за счет модификации гетерооксидного ПЭО-слоя биорезорбируемым материалом – поликапролактоном с ГНТ, загруженными ингибитором коррозии бензотриазолом. Литературные данные о проведении подобных работ нам неизвестны.

Для проведения исследований использовались пластины магниевого сплава МА8 (в масс.%: Mn – 1,3–2,2; Ce – 0,15–0,35; Zn – до 0,3; Si – до 0,1; Al – до 0,1; Fe – до 0,05; Cu – до 0,05; Ni – до 0,007; Be – до 0,002; Mg – остальное) размером 15 × 20 × 1,5 мм. Также испытания проводились на магниевых пластинах, полученных по аддитивной технологии методом лазерной порошковой наплавки (ATMg) [235].

Образцы ATMg были сформированы в Центре лазерных технологий Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук по методике, представленной в разделе 3.1. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния МА20 (масс.%: Zn – 1,25; Ce – 0,2; Zr – 0,1; Si – 0,05; Mn – 0,04; Fe – 0,04; Cu – 0,03; Al – 0,02; Ni – 0,005; Be – 0,002; Mg – остальное). Образцы ATMg были получены за 30 проходов лазера (диаметр луча составил 2,5 мм, скорость движения – 5 мм/с, шаг – 0,5 мм, мощность – 240 Вт). Частицы подавались в газовом потоке смеси гелия и аргона. В результате лазерной порошковой наплавки были сформированы образцы размерами 20 × 20 × 7 мм.

Была проведена предварительная обработка образцов для удаления дефектов и создания ровной поверхности при помощи шлифовально-полировального станка Twinprep 5x (Allied High Tech Products, Inc., США) с постепенным снижением размера

зерна абразива шлифовальной бумаги (SiC) до 14 мкм (Р1000). После шлифовки образцы были промыты деионизированной водой и высушены при t = 40 °С.

Базовый гетерооксидный пористый слой формировали с использованием установки плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с автоматизированным компьютерным управлением. Оксидирование проводили в водном СФ-электролите, содержащем метасиликат натрия (Na_2SiO_3, 20 г/л) и фторид натрия (NaF, 5 г/л). ПЭО-обработка образцов проходила в биполярном режиме в две стадии. На первой осуществлялась потенциодинамическая поляризация в анодной фазе от 30 до 280 В со скоростью 1,3 В/с и потенциостатическая в катодной фазе при –40 В в течение 200 с. На второй стадии в течение 400 с напряжение анодной фазы снижалось от 280 до 200 В со скоростью 0,2 В/с, а катодной – увеличивалось до –10 В со скоростью 0,075 В/с [18].

Затем на базе полученного гетерооксидного слоя были сформированы композиционные покрытия, содержащие галлуазитные нанотрубки и биорезорбируемый полимерный материал – поликапролактон (ПКЛ), а также гибридные покрытия на основе поликапролактона с ГНТ, загруженными ВТА.

С целью увеличения емкости ГНТ было проведено травление внутренней поверхности нанотрубок в 0,1 М растворе H_2SO_4 в течение 72 ч по методике, представленной в работе [47]. Далее нанотрубки промыли деионизированной водой и обработали в центрифуге в течение 10 мин при частоте вращения 5000 об/мин. В результате были получены нанотрубки с увеличенным внутренним диаметром, в дальнейшем обозначаемые ГНТт.

Для загрузки нанотрубок галлуазита ингибитором коррозии был приготовлен насыщенный водный раствор бензотриазола (16 г/л) при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Водородный показатель раствора доводили до нейтральных значений (7,0–7,2) путем подщелачивания гидроксидом натрия. В полученный раствор добавили нанотрубки в количестве 32 г/л (соотношение с ингибитором 2:1). Суспензию, содержащую ингибитор и ГНТ, перемешивали в течение 24 ч, далее следовала ультразвуковая обработка 15 мин. Дальнейший процесс загрузки проводился с применением трехкратного вакуумирования [466] суспензии в импрегнаторе Epovac (Struers, Дания) с перерывом в 10 мин. Загруженные бензотриазолом ГНТ промывали в деионизированной воде в течение 20 мин. В результате чего получили два типа ингибиторсодержащих галлуазитных нанотрубок: ГНТ+Б и ГНТт+Б.

В раствор для формирования гибридных покрытий в дихлорметан добавляли полученные галлуазитные трубки ГНТ с ВТА и ПКЛ или ГНТт с ВТА и ПКЛ в количестве 5 масс.% каждого агента при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

Модифицирующий слой формировался методом погружения образцов с ПЭО-покрытием в суспензию (содержащую ГНТ+Б+ПКЛ или ГНТт+Б+ПКЛ) с дальнейшей выдержкой в вакууме (0,1–0,2 кПа) для обеспечения наиболее полного заполнения пор гетерооксидного слоя. Гибридные слои наносились двукратно. Все полученные образцы после модификации были высушены в сушильном шкафу при t = 40 °С в течение 24 ч с целью удаления растворителя.

Таким образом, в данных экспериментах были исследованы образцы магниевых сплавов со следующими типами поверхностной обработки:

МА8	Сплав без покрытия
ПЭО	Плазменное электролитическое оксидирование образца сплава МА8

КП-ГНТ	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% ГНТ без ингибитора + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ГП-ГНТ-Б	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ГП-ГНТт-Б	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ATMg+ПЭО	Плазменное электролитическое оксидирование образца ATMg
ATMg+ГП-ГНТт-Б	Двукратная обработка образца ATMg с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане

Поперечные шлифы полученных покрытий изготовляли методом холодной заливки образцов эпоксидной смолой EpoxySet #145-20005 (Allied High Tech Products, Inc., США) в форму FixiForm (Struers A/S, Дания) диаметром 30 мм. Затем образцы обрабатывали на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) при помощи шлифовальных кругов SiC Foil с размером зерна абразива 15 мкм и MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм. Полировку проводили на сукнах MD-Mol при помощи алмазной суспензии DP-Suspension P с размером зерна 3 мкм. В процессе шлифовки и полировки также использовали лубрикант DP-Lubricant Brown. Для финального полирования использовали MD-Chem вместе с коллоидной суспензией OP-S NonDry (1 мкм).

3.3.1 Антикоррозионные покрытия на поверхности сплава МА8 и ATMg

Химический состав и морфология покрытий на сплаве МА8

СЭМ–ЭДС анализ. Морфология и состав поверхности полученных на сплаве МА8 и ATMg покрытий, а также распределение элементов по толщине сформированных поверхностных слоев были определены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием прибора EVO-40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). В качестве примера приведены экспериментальные результаты только для покрытий, сформированных на поверхности сплава МА8.

Базовый ПЭО-слой на поверхности исследуемых материалов представлял собой прочное керамикоподобное покрытие с пористой структурой, подходящей для последующей функционализации (**рис. 3.45а**). В результате обработки базового ПЭО-слоя погружением в суспензию ГНТ в дихлорметановом растворе поликапролактона формируется более гладкая поверхность (рис. 3.45б). Пористая структурная часть ПЭО-слоя запечатывается биорезорбируемым полимером, обеспечивая снижение деградации ма-

териала. Согласно результатам СЭМ–ЭДС-анализа (**рис. 3.46**), в состав ПЭО-покрытия входят магний, кислород, кремний и фосфор, являющиеся макро- и микроэлементами человеческого тела. Приведенные данные свидетельствуют о вероятной биосовместимости полученных гетерооксидных слоев. Анализ СЭМ–ЭДС-изображений указывает на наличие тонкого фторидсодержащего подслоя, вероятно обусловленного образованием фторида магния на границе с подложкой (за счет активации поверхности материала фторидом натрия при оксидировании). Пористая часть оксидного покрытия состоит преимущественно из кремнийсодержащих соединений.

ПЭМ-анализ. Изображения галлуазитных нанотрубок до и после травления в 0,1 М растворе серной кислоты были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа Libra-120 (Carl Zeiss, Inc., Германия). На основании ПЭМ-изображений можно заключить, что в результате обработки увеличился внутренний диаметр ГНТ (за счет стравливания стенки нанотрубки) и, как следствие, была увеличена емкость на-

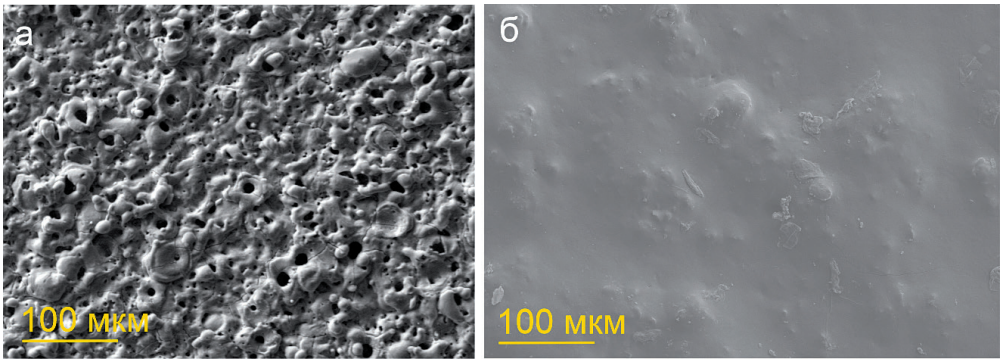


Рис. 3.45. СЭМ-изображение поверхности образцов ПЭО (а) и композиционного покрытия с ГНТ (б)

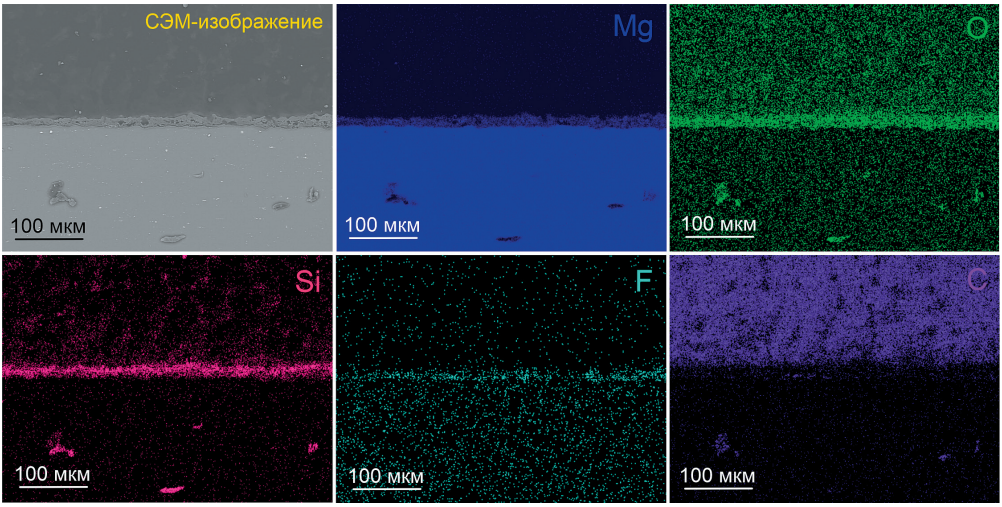


Рис. 3.46. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине образца ПЭО

ноконтейнера для внедрения ингибитора. Таким образом, травление ГНТ способствует загрузке большего количества модифицирующего агента (**рис. 3.47**).

Был проведен *рентгенофазовый анализ* (РФА) порошков ГНТ, ГНТт, ГНТ-Б и ГНТт-Б и образцов с защитным гибридным покрытием (ГП-ГНТ-Б / ГП-ГНТт-Б) на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β-излучении. Спектры были получены в диапазоне 2θ = 4°–90° с шагом 0,01°. Сканирование проводили при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

На дифрактограммах порошков ГНТ и ГНТт (**рис. 3.48**) кроме галлуазита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) зарегистрированы фазы каолинита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) и кварца (SiO_2), образующих, соответственно, октаэдрический и тетраэдрический слои минералов каолинитовой группы (к которым относится, в частности, галлуазит). Наличие пиков бензотриазола ($C_6H_5N_3$) по результатам рентгенофазового анализа ГНТ-Б и ГНТт-Б свидетельствует об успешной загрузке ингибитором коррозии нанотрубок галлуазита (рис. 3.48).

Данные СЭМ–ЭДС-анализа образцов, обработанных полимером с ГНТ, загруженными ингибитором коррозии (ГП-ГНТ-Б, ГП-ГНТт-Б), представлены на **рис. 3.49, 3.50**. В составе сформированных гибридных слоев видим большое количество алюминия, кислорода и кремния, являющихся основными элементами галлуазита. Это свидетельствует о равномерном распределении наноконтейнеров, загруженных ингибитором коррозии, в матрице полимерного материала (представляющей верхний слой на поверхности ПЭО-покрытия). В свою очередь на основании анализа карт распределения Al, O и C можно сделать вывод о полном заполнении пор ПЭО-покрытия модифицирующими агентами. Стоит отметить, что невысокая интенсивность распределения азота, представленная на ЭДС-картах образцов с гибридными покрытиями, связана с менее значительным количеством BTA в составе полимерного слоя в сравнении с Al, C, Si и C. Это объясняется более высоким содержанием BTA внутри нанотрубок, распределенных в объеме полимерной матрицы. Данный вывод подтверждается более высокой концентрацией азота в верхнем полимерном слое в сравнении с данной величиной для всего объема гибридного покрытия (**табл. 3.18**).

В результате травления ГНТ большее количество ингибитора внедряется в полость нанотрубок, о чем свидетельствует более высокое содержание азота в верхнем слое образца ГП-ГНТт-Б в сравнении с ГП-ГНТ-Б.

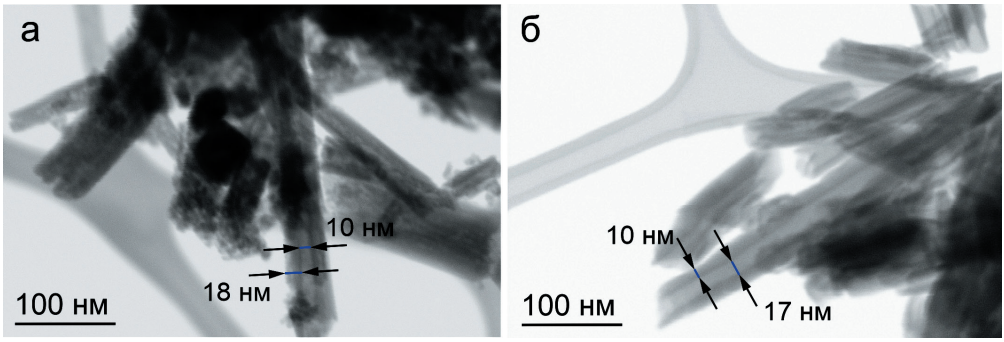


Рис. 3.47. ПЭМ-изображения структуры галлуазитных нанотрубок до (а) и после (б) травления

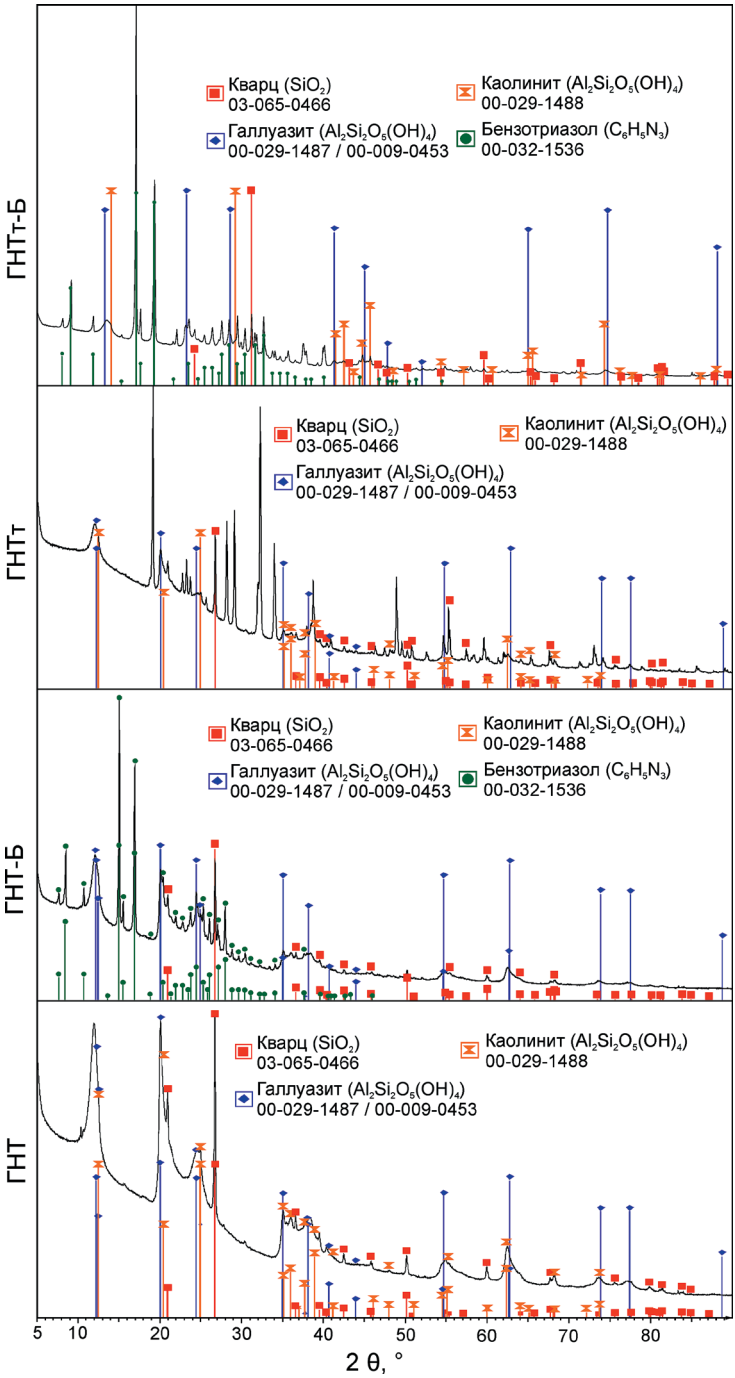


Рис. 3.48. Дифрактограммы галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после травления (ГНТт), а также ГНТ, загруженных бензотриазолом (ГНТ-Б и ГНТт-Б)

Таблица 3.18

Данные энергодисперсионного анализа различных участков поперечных шлифов образцов с гибридными покрытиями при различном увеличении

Образец	Mg	O	Si	Al	N	F
ГП-ГНТ-Б	59,1	30,4	6,6	1,7	1,6	0,6
	0,4	71,2	18,0	5,4	5,0	–
ГП-ГНТт-Б	61,1	28,7	6,3	1,6	1,7	0,6
	60,4	15,8	11,1	4,7	7,1	0,9

Примечание. Области картирования: верхняя строка – все гибридное покрытие + подложка сплава (250х); нижняя строка – верхний полимерный слой гибридного покрытия (1400х) (см. СЭМ–ЭДС-изображения на рис. 3.49, 3.50). Содержание элементов представлено в ат.%.

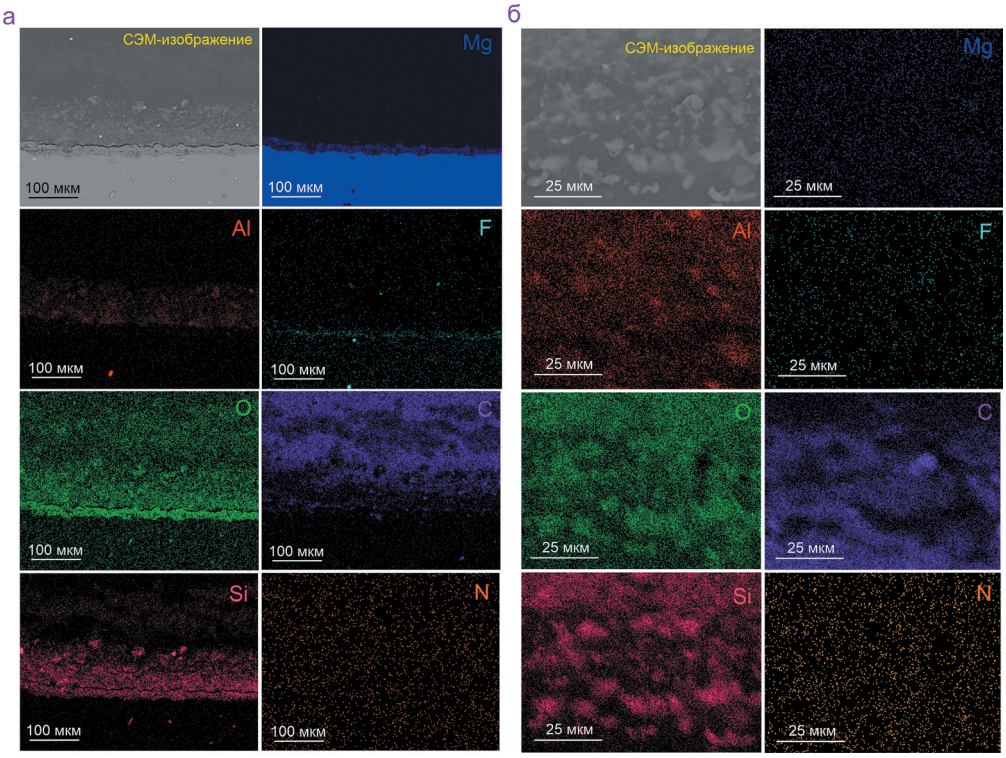


Рис. 3.49. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине покрытия на образце ГП-ГНТ-Б: (а) все гибридное покрытие + подложка сплава, увеличение 250х; (б) верхний полимерный слой гибридного покрытия, увеличение 1400х

РФА образцов с гибридными покрытиями представлен на **рис. 3.51**. Кроме основных кристаллических фаз базового ПЭО-покрытия, таких как форстерит (Mg_2SiO_4) и периклаз (MgO), установлено присутствие галлуазита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), каолинита ($Al_4(OH)_8$) и кварца (SiO_2), содержащихся в ГНТ, а также поликапролактона ($[–(CH_2)_5–CO–O]_n$) в составе защитного покрытия. Проникновение рентгеновских лучей через покрытие обусловливает пики материала подложки (пики Mg), зафиксированные на

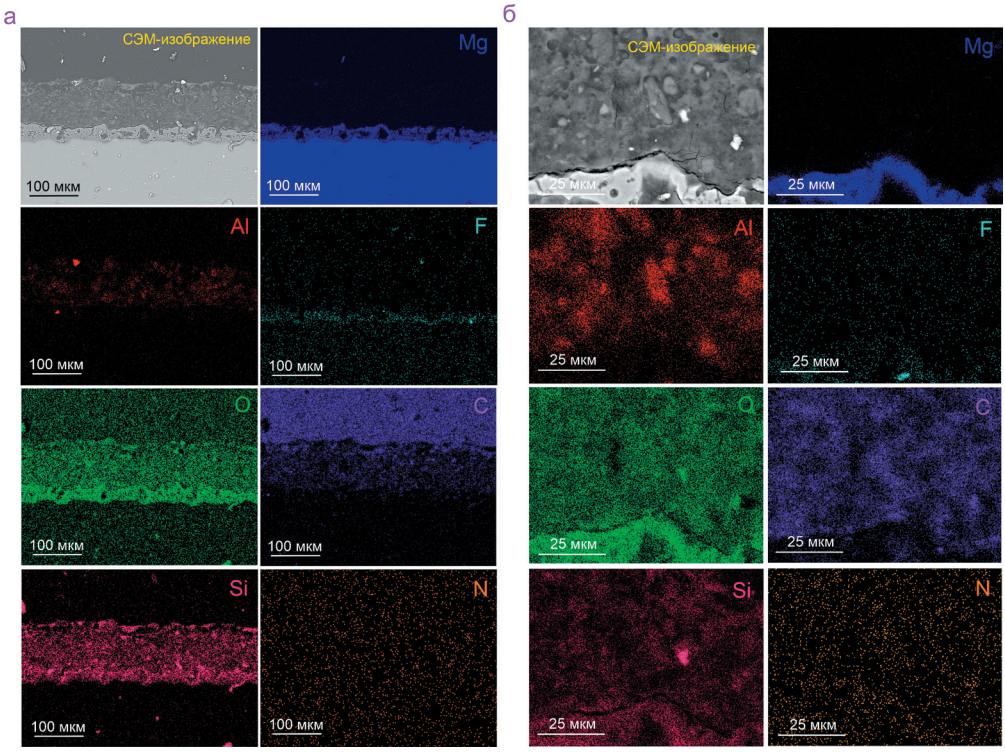


Рис. 3.50. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине покрытия на образце ГП-ГНТт-Б: (а) все гибридное покрытие + подложка сплава, увеличение 250х; (б) верхний полимерный слой гибридного покрытия, увеличение 1400х

рис. 3.51. Фаза ВТА не была установлена в составе гибридного покрытия ввиду малой концентрации ингибитора.

Химический состав гибридных покрытий анализировали с помощью *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (РФЭС). Поверхность исследовали в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа) с помощью спектрометрического комплекса фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150. Запись спектров осуществлялась с использованием немонохроматического излучения AlK_α с энергией 1486,6 эВ. Полученные спектры калибровали по линии алифатического углерода (линия C1s) с энергией связи 285,0 эВ. С целью получения детальной информации о химическом составе слоев защитного покрытия, а также для очистки поверхности было проведено травление поверхности пучком Ar^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ в режиме сканирования. Толщина стравленного слоя составила 5–10 нм.

Методом РФЭС были исследованы образцы ГП-ГНТ-Б и ГП-ГНТт-Б (**рис. 3.52, 3.53; табл. 3.19**). Анализ поверхностного слоя образцов до травления обнаруживает большее количество алифатических соединений С–С, С–Н (285 эВ) в сравнении с составом покрытия после травления, что указывает на вероятное загрязнение исследуемой поверхности (рис. 3.52 б, и; 3.53 б, и; табл. 3.19). Существенное количество углерода

с энергией связи 286 эВ обусловлено наличием C–N-связи, характерной для структуры бензотриазола. Было также зафиксировано наличие углерода, входящего в состав OCO и COC функциональных групп поликапролактона (рис. 3.52 б, и; 3.53 б, и). Путем анализа спектров высокого разрешения Al 2p для образцов, содержащих ГНТ и ГНТт с BTA, было установлено существенное увеличение количества алюминия, относящегося к возможной структуре $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ (обусловленной присутствием галлуазита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$), в составе исследуемых поверхностных слоев после аргонного травления (рис. 3.52 в, к; 3.53 в, к; табл. 3.19) и удаления возможных загрязнений. Гетероатомы азота «пиррольного» и «перридинового» типов были зафиксированы после травления с энергией связи 401 и 399 эВ соответственно, что обусловлено их присутствием в структуре соединения $C_6H_5N_3$ (рис. 3.52 д, м; 3.53 д, м). Было зарегистрировано присущее

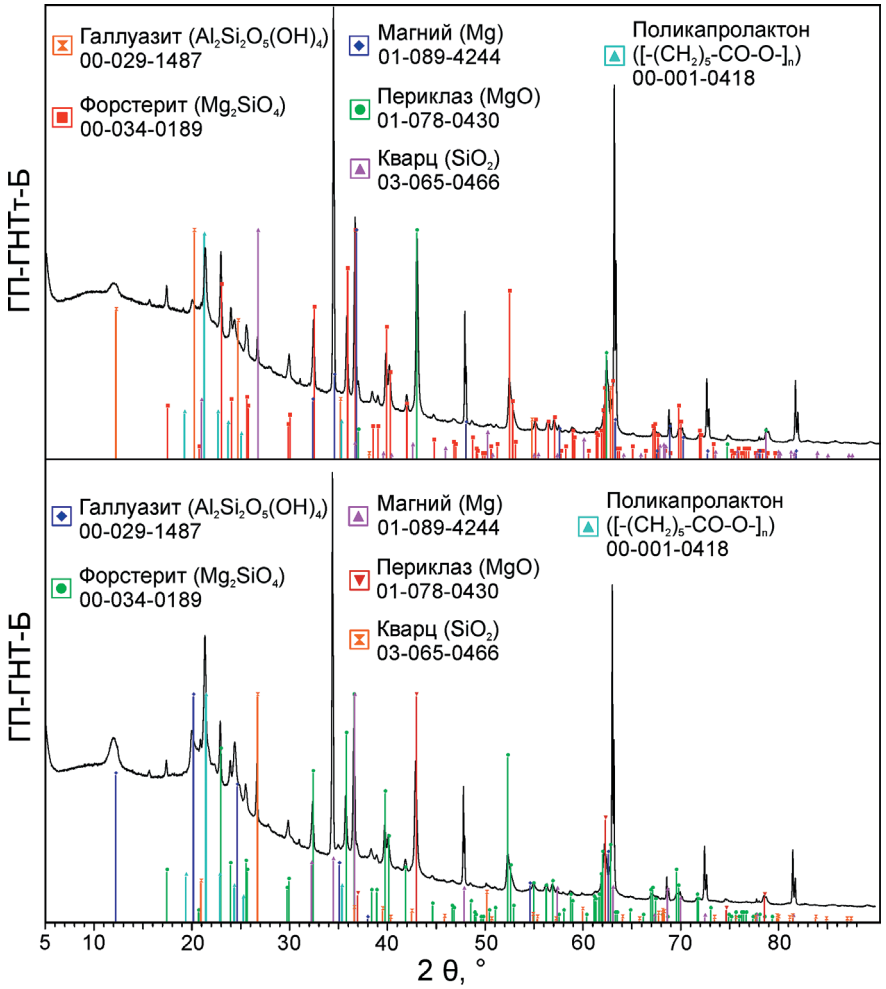


Рис. 3.51. Дифрактограммы образцов с гибридными покрытиями, содержащими ГНТ, загруженные ингибитором коррозии

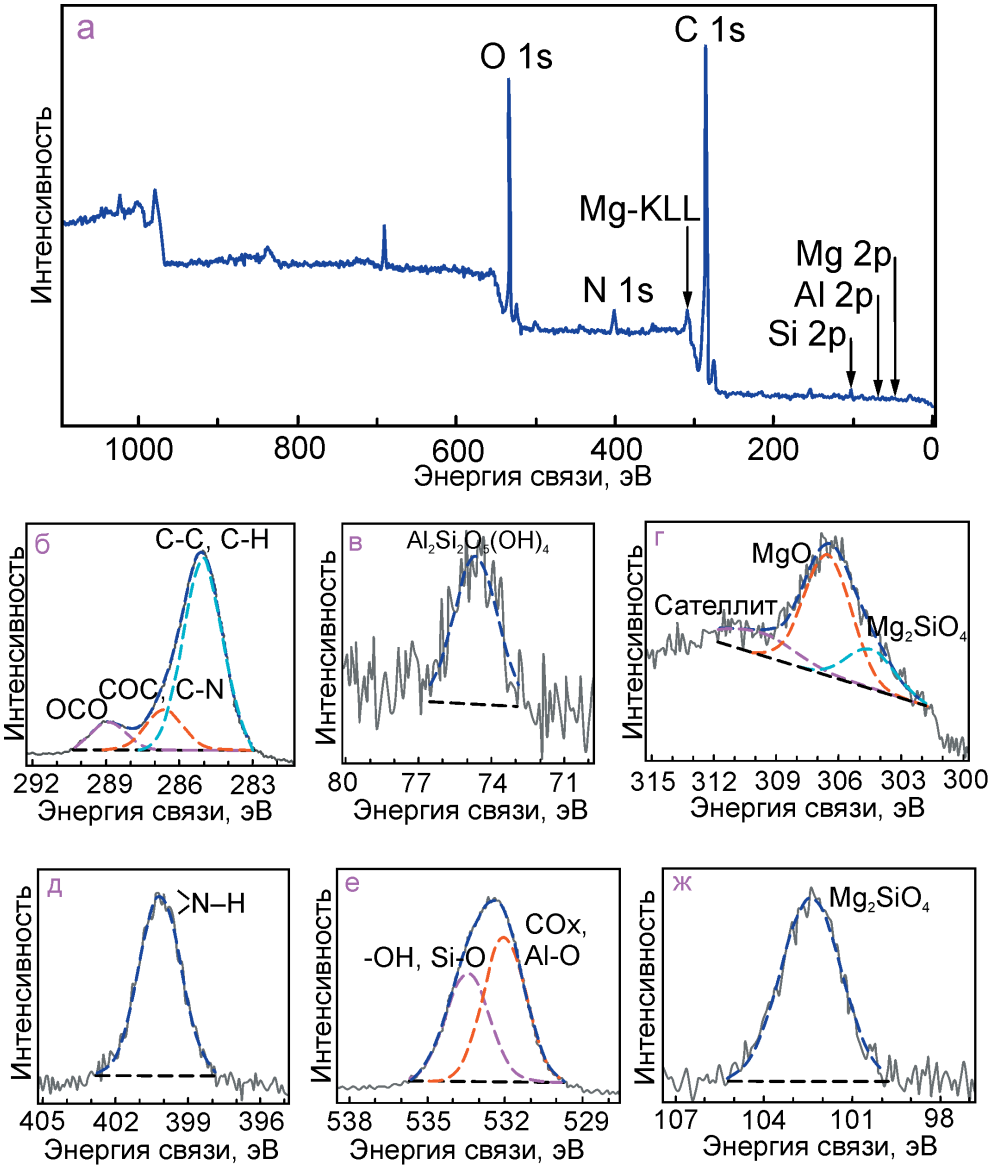
галлуазиту состояние кислорода (–OH, Si–O и Al–O) с энергиями связи 533 и 532 эВ (рис. 3.52 е, н; 3.52 е, н). Установлено также наличие связи CO_X (532 эВ), характерной для поликапролактона, а также связи, соответствующей ортосиликату магния Mg_2SiO_4 (102 эВ, 304 эВ) и оксиду магния MgO (307 эВ), входящим в состав ПЭО-покрытия (рис. 3.52, 3.53; табл. 3.19). Анализ спектров высокого разрешения Si 2p выявил состояние кремния, характерное для ГНТ ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, SiO_2) (рис. 3.52о, 3.53о). После травления наблюдается увеличение концентрации азота и кремния, что связано с бóльшим содержанием данных элементов, отвечающих за ВТА и ГНТ, в полимерной матрице, чем на поверхности гибридного слоя. Интенсивность кислорода снижается (табл. 3.19) ввиду частичного стравливания слоя поликапролактона и появления наночастиц, заполненных ингибитором коррозии.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) использована для установления присутствия ингибитора в составе ГНТ, а также для изучения состава сформированного гибридного покрытия, содержащего импрегнированные бензотриазолом галлуазитные нанотрубки в матрице поликапролактона на поверхности ПЭО-слоя. КР-спектры, с применением конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany) и программного обеспечения WITec Control, были записаны для следующих нанотрубок: ГНТ, ГНТт, ГНТ-Б, ГНТт-Б и образцов с гибридным покрытием, содержащим галлуазитные нанотрубки, импрегнированные бензотриазолом: ГП-ГНТ-Б, ГП-ГНТт-Б. Спектры рамановского рассеяния для всех образцов были записаны в диапазоне от 300 до 3300 $см^{-1}$. Использован зеленый лазер (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 30 мВт. Спектры записывались в течение 10 мин (60 накопленных спектров).

Метод КР позволяет оценить распределение каждого из компонентов, находящихся в покрытии. Для этой цели были построены 2D-карты распределения галлуазита, бензотриазола и поликапролактона по поверхности защитного покрытия при сканировании выбранного участка покрытия площадью 25 × 25 мкм по данным 50 × 50 спектров рамановского рассеяния (время интегрирования сигнала при записи спектра 1 с).

Спектр для галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после (ГНТт) травления (**рис. 3.54**) содержит соответствующие полосы, характерные для данного алюмосиликата. Интенсивный пик при 475 $см^{-1}$ характеризует симметричные растяжения связи $\upsilon_4(f_2)$ Si–O. Как правило, для полиморфных модификаций каолинита пики при 1131 $см^{-1}$ и 1147 $см^{-1}$ также связаны с колебаниями связей Si–O. Полосы в области 653 $см^{-1}$ и 685 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связи Si–O–Al. Пик при 770 $см^{-1}$ отвечает за трансляционные колебания связи –OH в молекуле алюмосиликата, а пики при 906 $см^{-1}$ и 928 $см^{-1}$ соответствуют вибрационным колебаниям связи –OH. Заметный пик при 993 $см^{-1}$ для протравленных галлуазитных нанотрубок отражает структурные деформации в нанокомпозитной структуре [467,468].

На **рис. 3.55** представлены рамановские спектры галлуазитных нанотрубок после введения ингибитора коррозии. При анализе спектров для ГНТ-Б и ГНТт-Б установлено, что пик, отвечающий за колебания связи Si–O в галлуазите в результате импрегнации наночастиц, существенно смещен до 438 $см^{-1}$ и 430 $см^{-1}$ соответственно. Это смещение связано с появлением химических взаимодействий между молекулой бензотриазола и галлуазитом. Остальные пики, соответствующие связям в галлуазите, смещены незначительно. Установлены пики, относящиеся к колебаниям связей в бензотриазоле, а именно: сдвиги при 774 $см^{-1}$ и 813 $см^{-1}$, ответственные за «дышащие» колебания


а
O 1s
C 1s
Mg-KLL
N 1s
Mg 2p
Al 2p
Si 2p
Интенсивность
1000 800 600 400 200 0
Энергия связи, эВ
б
C-C, C-H
COC, C-N
OCO
Интенсивность
292 289 286 283
Энергия связи, эВ
в
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Интенсивность
80 77 74 71
Энергия связи, эВ
г
MgO
Сателлит
Mg_2SiO_4
Интенсивность
315 312 309 306 303 300
Энергия связи, эВ
д
>N–H
Интенсивность
405 402 399 396
Энергия связи, эВ
е
COx,
Al-O
-OH, Si-O
Интенсивность
538 535 532 529
Энергия связи, эВ
ж
Mg_2SiO_4
Интенсивность
107 104 101 98
Энергия связи, эВ

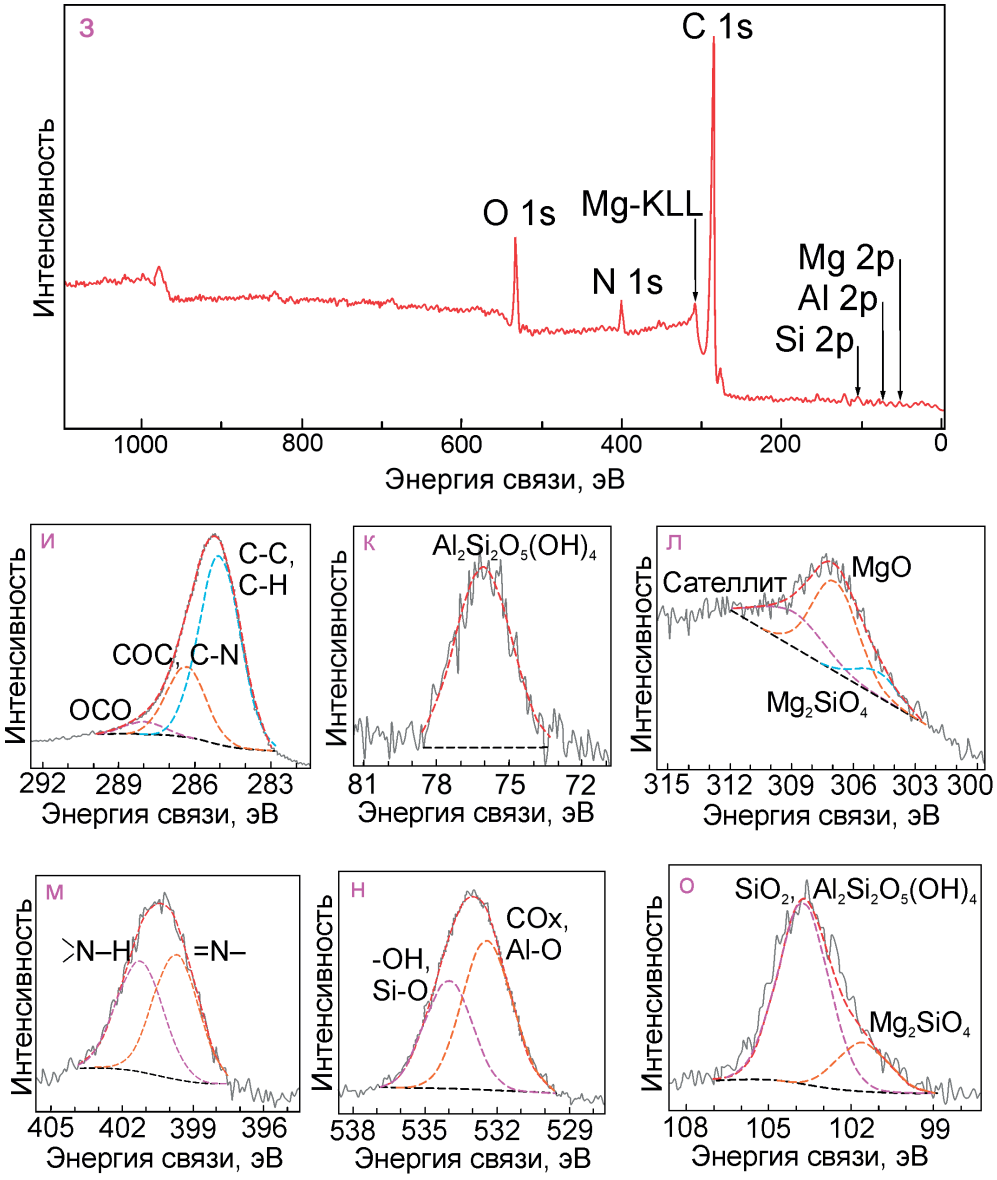
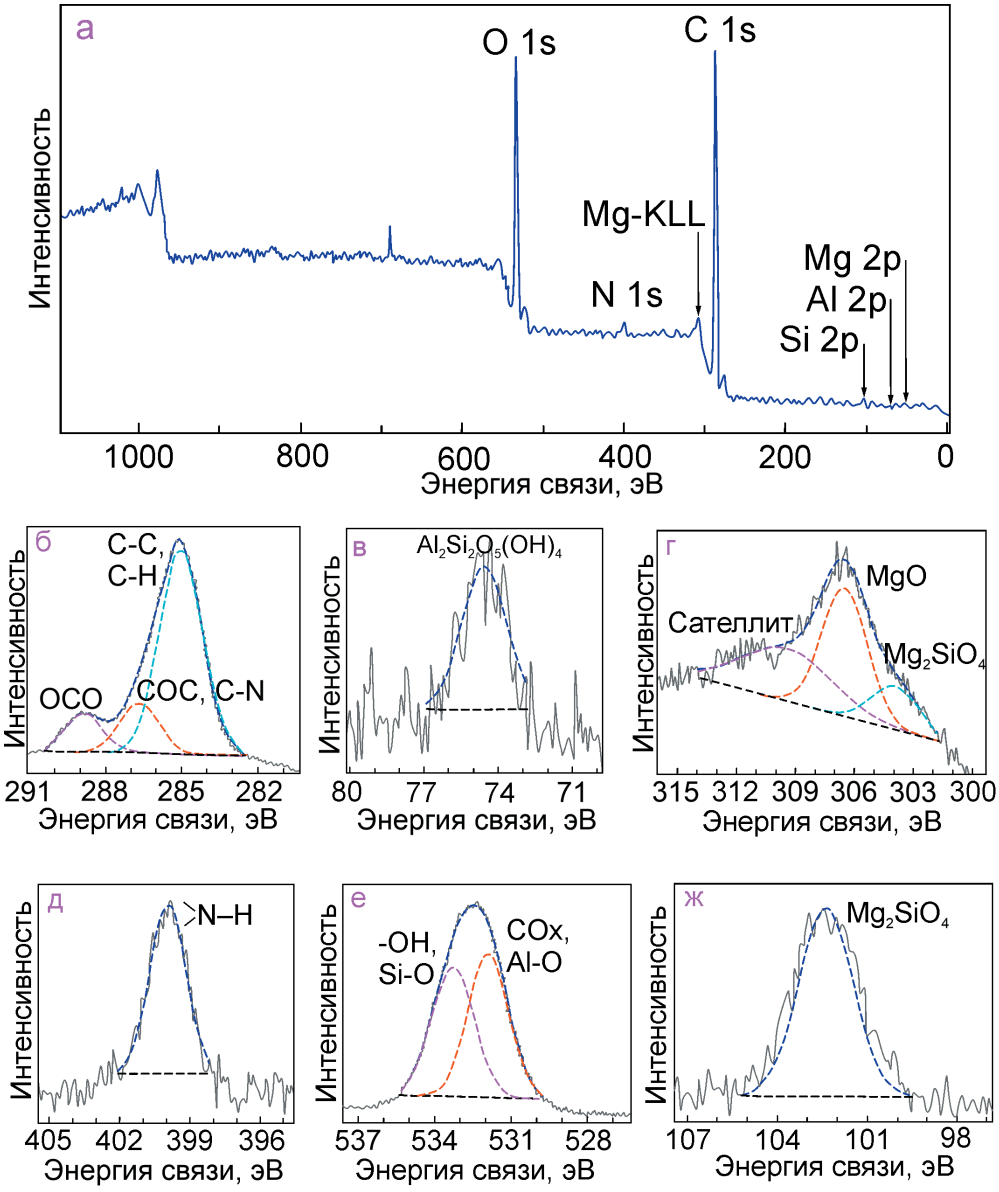


Рис. 3.52. Обзорные РФЭС-спектры для образца ГП-ГНТ-Б до (а) и после (з) травления поверхности Ar^+, а также спектры высокого разрешения, полученные до (б–ж) и после (и–о) травления, для углерода C 1s (б, и), алюминия Al 2p (в, к), магния Mg-KLL – оже-линия (г, л), азота N 1s (д, м), кислорода O 1s (е, н) и кремния Si 2p (ж, о)


а
O 1s
C 1s
Mg-KLL
N 1s
Mg 2p
Al 2p
Si 2p
Интенсивность
1000 800 600 400 200 0
Энергия связи, эВ
б
C-C, C-H
OCO
COC, C-N
Интенсивность
291 288 285 282
Энергия связи, эВ
в
Al2Si2O5(OH)4
Интенсивность
80 77 74 71
Энергия связи, эВ
г
MgO
Сателлит
Mg2SiO4
Интенсивность
315 312 309 306 303 300
Энергия связи, эВ
д
>N–H
Интенсивность
405 402 399 396
Энергия связи, эВ
е
-OH, Si-O
COx, Al-O
Интенсивность
537 534 531 528
Энергия связи, эВ
ж
Mg2SiO4
Интенсивность
107 104 101 98
Энергия связи, эВ

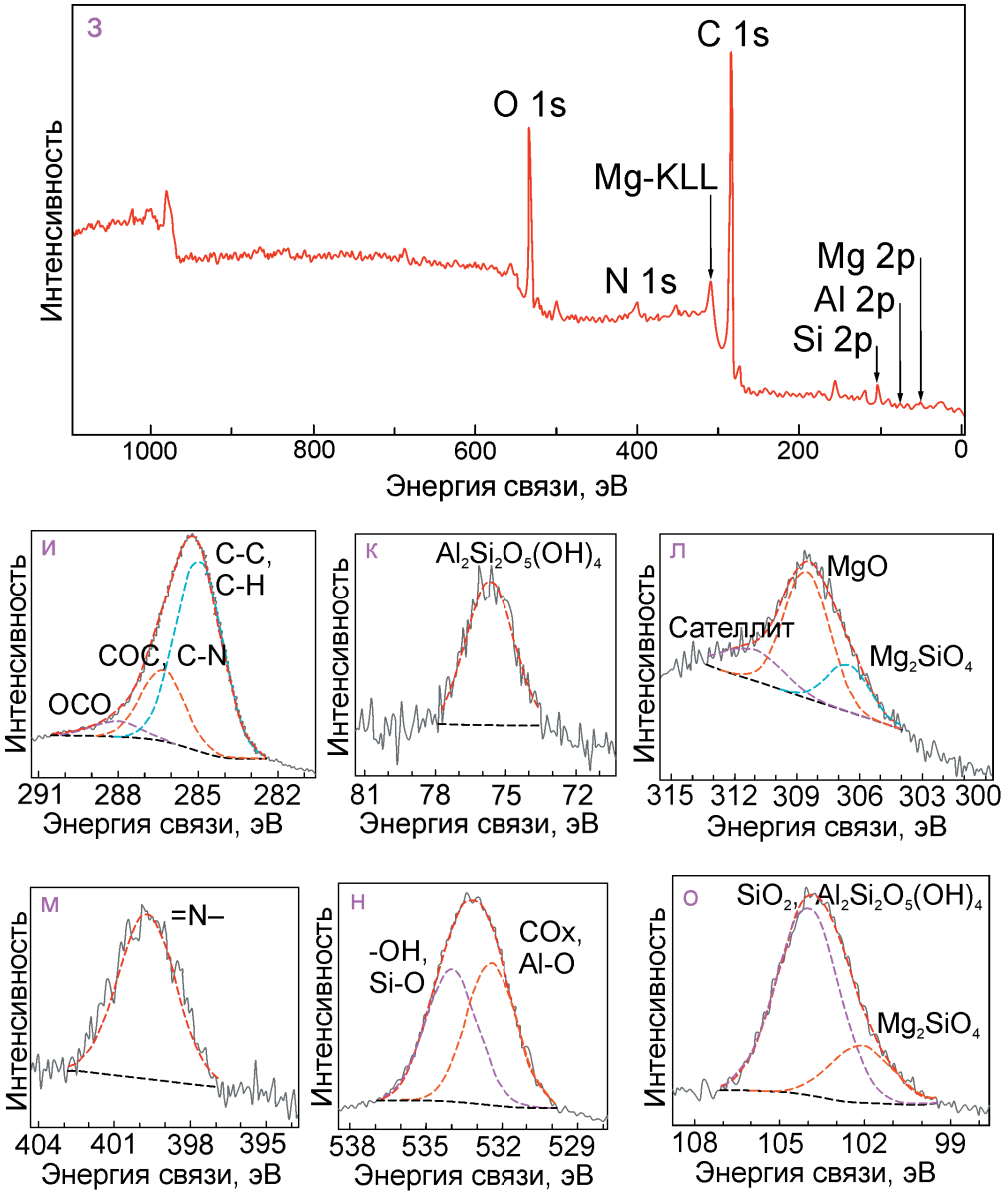


Рис. 3.53. Обзорные РФЭС-спектры для образца ГП-ГНТт-Б до (а) и после (з) травления поверхности Ar^+, а также спектры высокого разрешения, полученные до (б–ж) и после (и–о) травления, для углерода C 1s (б, и), алюминия Al 2p (в, к), магния Mg-KLL – оже-линия (г, л), азота N 1s (д, м), кислорода O 1s (е, н) и кремния Si 2p (ж, о)

Таблица 3.19
Элементный состав, ат.% (первая строка), энергия связи, эВ (вторая строка), поверхности образцов с гибридными покрытиями, а также процентное соотношение форм каждого компонента (третья строка), установленное на основании анализа РФЭС-спектра высокого разрешения элемента

Образец	Исследуемая поверхность	O 1s		N 1s		C 1s			Si 2p		Al 2p	Mg 2p
ГП-ГНТ-Б	До травления	20,0		2,8		73,2			2,1		0,7	1,2
		533,4	532,0	400.3	–	288,9	286,6	285,0	–	102,5	74,9	51,7
		41	59			10	15	75				
	После 10 мин травления	10,0		5,2		79,4			2,4		2,0	1,0
		534,0	532,4	400,8	399,4	288,9	286,4	285,0	103,7	101,6	75,9	51,4
		45	55	49	51	6	23	71	79	21		
ГП-ГНТт-Б	До травления	21,9		1,8		71,9			1,7		0,7	2,0
		533,3	531,9	400,1	–	288,9	286,5	285,0	–	102,5	74,5	52,0
		48	52			13	20	67				
	После 10 мин травления	15,1		2,3		73,6			4,4		1,9	2,7
		533,9	532,4	–	399,5	288,6	286,4	285,0	103,9	102,0	75,6	52,0
		42	58			6	25	69	87	13		
Химическое состояние атомов		–OH, Si–O	CO_x, Al–O	–N–l	=N–	OCO	COC, CN	CC, CH	SiO_2, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Mg_2SiO_4	Al^{3+} (Al_2O_3, $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$)	MgO, Mg_2SiO_4

связей C=C бензольного кольца при 790 см$^{-1}$, которые накладываются на пик от трансляционных колебаний связи –OH в галлуазите, что приводит к увеличению интенсивности; пик при 1008 см$^{-1}$ и 1010 см$^{-1}$, связанный с деформационными колебаниями связей (обусловленными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также δ(CH) [410,411]). Следует отметить, что этот пик для ГНТт+Б является суперпозицией деформационных колебаний связей в бензотриазоле и колебания, связанного со структурной деформацией галлуазита. Также отмечены пики при 605 см$^{-1}$, 619 см$^{-1}$, 1378 см$^{-1}$ и 1382 см$^{-1}$, связанные с торсионными и валентными колебаниями связей в триазольном кольце [410–412]. Полосы при 1096 см$^{-1}$ и 1070 см$^{-1}$ относятся к деформационным коле-

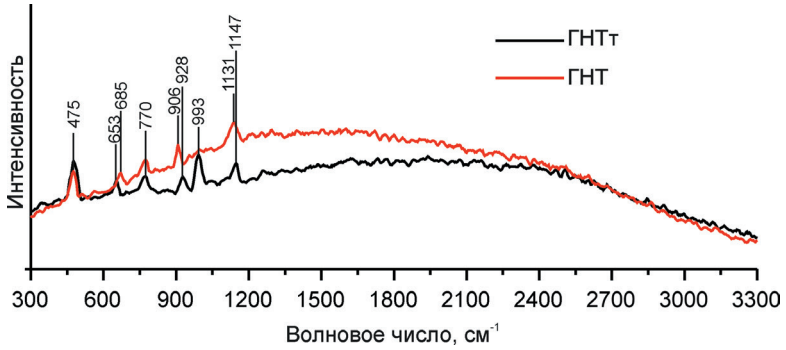


Рис. 3.54. Спектры комбинационного рассеяния галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после (ГНТт) травления

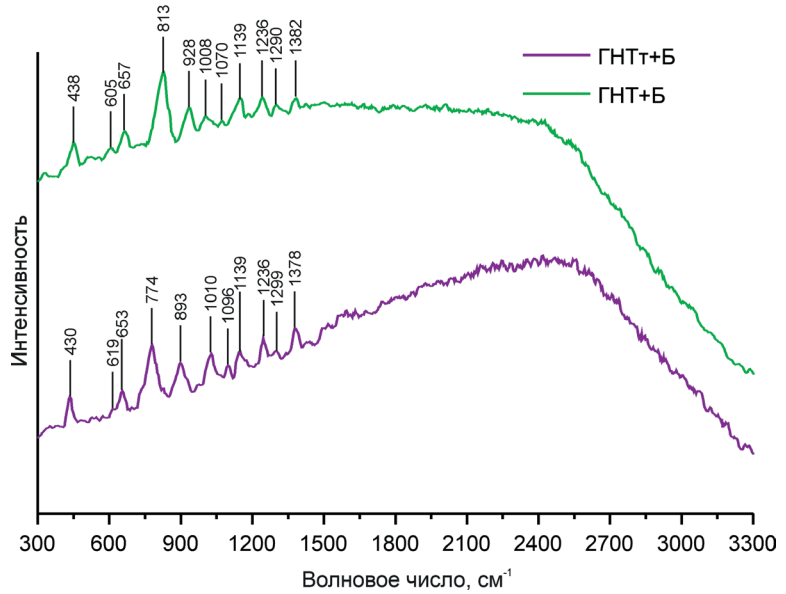


Рис. 3.55. Спектры комбинационного рассеяния галлуазитных нанотрубок, импрегнированных бензотриазолом

баниям δ(NH), а пик при 1236 см$^{-1}$ отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний ν(N–N–N) и деформационных колебаний δ(NH). Пик слабой интенсивности при 1299 см$^{-1}$ и 1290 см$^{-1}$ характеризует валентные колебания скелетных связей, деформационные колебания δ(NH) и δ(CH). Обнаруженные пики подтверждают внедрение молекул бензотриазола в структуру галлуазитных нанотрубок.

Для изучения распределения компонентов, составляющих гибридное покрытие (бензотриазол, галлуазитные нанотрубки, поликапролактон), были построены карты распределения с фильтрами в области 740–840 см$^{-1}$ («дышащие» колебания связей C=C бензольного кольца в бензотразоле при 790 см$^{-1}$), 425–525 см$^{-1}$ (симметричные растяжения связи $\upsilon_4(f_2)$ Si–O в галлуазите при 475 см$^{-1}$) и 2875–2975 см$^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания ν(CH) в поликапролактоне при 2925 см$^{-1}$), соответственно. На **рис. 3.56** и **3.57** представлены оптические изображения исследуемых

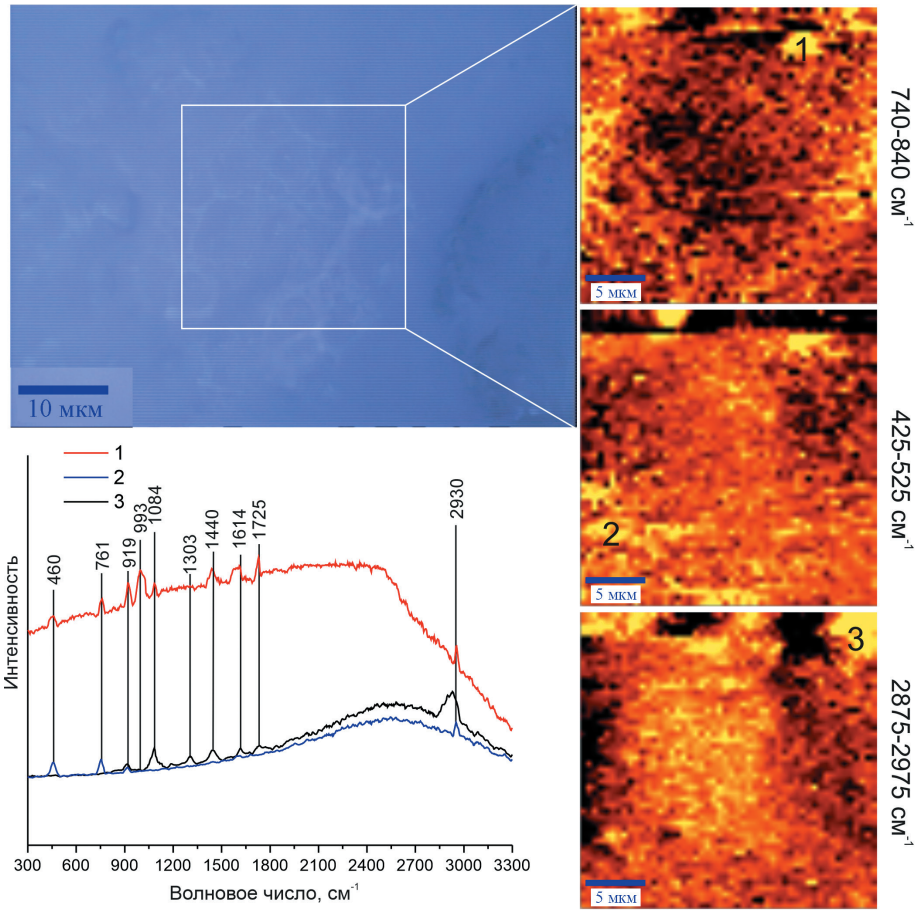


Рис. 3.56. Оптическое изображение (исследуемые области выделены рамками) и 2D-карты интенсивности распределения бензотриазола (740–840 см$^{-1}$), галлуазитных нанотрубок (425–525 см$^{-1}$) и поликапролактона (2875–2975 см$^{-1}$). Спектры КР сняты в областях, отмеченных цифрами 1, 2 и 3, с поверхности образца с покрытием ГП-ГНТ-Б.

областей и карты распределения соответствующих веществ. Распределение указанных компонентов по поверхности отличается достаточной однородностью и сплошностью. Установлены небольшие участки с повышенной концентрацией бензотриазола, галлуазитных нанотрубок и поликапролактона. Например, для покрытия ГП-ГНТ-Б на участке снятия спектра 1 отмечается повышенное содержание бензотриазола, но одновременно в этой области присутствует поликапролактон. На участке записи спектра 2 наблюдается повышенное содержание галлуазитных нанотрубок. Одновременно с ГНТ здесь присутствует и бензотриазол, что подтверждает сохранение структуры импрегнированных нанотрубок при внедрении в матрицу поликапролактона в результате формирования гибридного покрытия. Следует отметить частичный выход ингибитора в матрицу ПКЛ, как показано на участке снятия спектра 3, где зарегистрирован небольшой пик, связанный с галлуазитными нанотрубками (919 $см^{-1}$), и сравнительно большая интенсивность

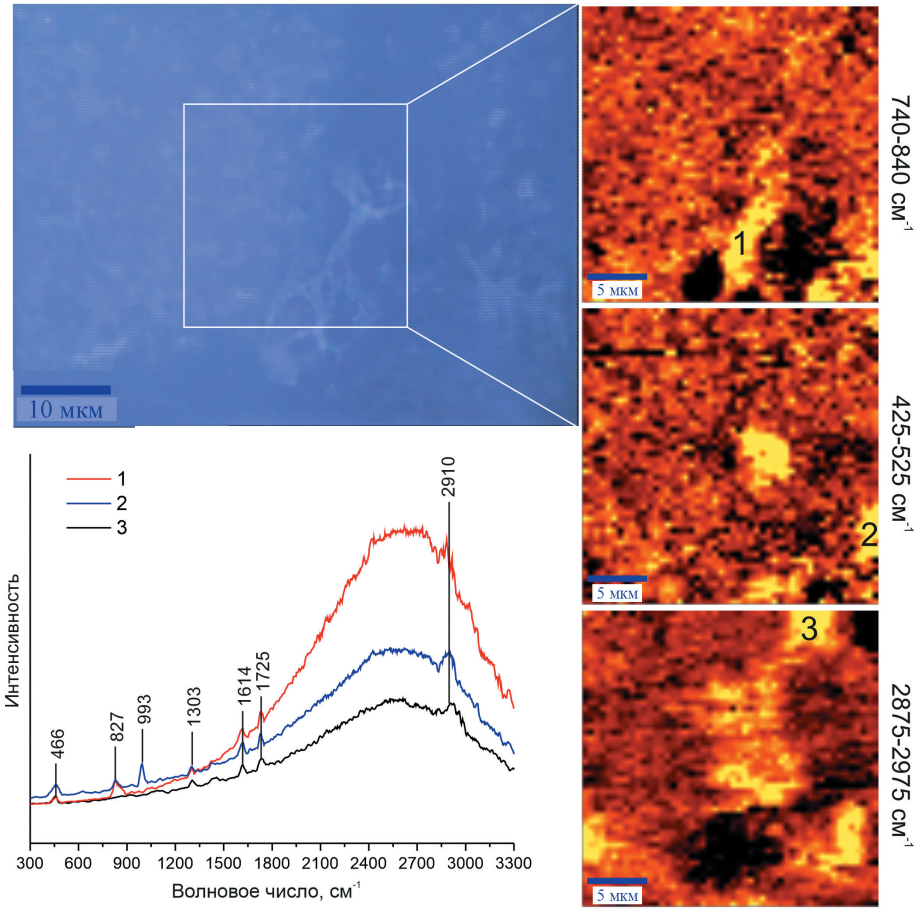


Рис. 3.57. Оптическое изображение (исследуемые области выделены рамками) и 2D-карты интенсивности распределения бензотриазола (740–840 $см^{-1}$), галлуазитных нанотрубок (425–525 $см^{-1}$) и поликапролактона (2875–2975 $см^{-1}$). Спектры КР сняты в областях, отмеченных цифрами 1, 2 и 3, с поверхности образца с покрытием ГП-ГНТт-Б

других компонентов (пик при 1084 $см^{-1}$, относящийся к деформационным колебаниям δ(NH) в бензотриазоле, и пик при 2930 $см^{-1}$, связанный с валентными колебаниями ν(CH) в поликапролактоне). При анализе спектров 1–3 (рис. 3.56) были установлены пики, характерные для бензотриазола (761 $см^{-1}$, 1084 $см^{-1}$ и 1303 $см^{-1}$), ГНТ (460 $см^{-1}$, 761 $см^{-1}$, 919 $см^{-1}$ и 993 $см^{-1}$) и ПКЛ (1440 $см^{-1}$ и 1614 $см^{-1}$, отнесенные к ножничным деформационным колебаниям δ(CH_2), 1725 $см^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям связи ν(C = O), и 2930 $см^{-1}$, связанный с асимметричными и симметричными валентными колебаниями ν(CH)).

Для покрытия с протравленными галлуазитными нанотрубками (рис. 3.57) наблюдается картина, аналогичная картине для образца ГП-ГНТ-Б. На всех участках отмечено наличие поликапролактона (пик при 2910 $см^{-1}$). На участке снятия спектра 1 показан небольшой выход бензотриазола из галлуазитных нанотрубок в матрицу поликапролактона (отмечено наличие интенсивных пиков при 827 $см^{-1}$ и 2910 $см^{-1}$, относящихся к «дышащим» колебаниям связей C=C бензольного кольца в бензотриазоле и валентным колебаниям ν(CH) в поликапролактоне соответственно; пик при 466 $см^{-1}$, связанный с симметричными растяжениями связей Si–O в галлуазитных нанотрубках, имеет небольшую интенсивность). Также наблюдается сохранение структурного дефекта в галлуазитных наноструктурах (пик при 993 $см^{-1}$). При анализе спектров 1–3 (рис. 3.57) были установлены пики, характерные для бензотриазола (827 $см^{-1}$ и 1303 $см^{-1}$), ГНТ (466 $см^{-1}$ и 993 $см^{-1}$) и ПКЛ (1614 $см^{-1}$, 1725 $см^{-1}$ и 2910 $см^{-1}$).

Электрохимические свойства smart-покрытий на сплаве МА8

Оценка уровня коррозионной стойкости исследуемых покрытий проводилась *методами электрохимической импедансной спектроскопии (EIS)*, *потенциодинамической поляризации (PDP) и путем записи изменения электродного потенциала во времени (OCP)* с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве противоэлектрода применялась покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода равен 0,197 В). Исследования проводились в сбалансированном солевом растворе Хэнкса (HBSS, Gibco, Великобритания, #14025) (содержание электролитов в растворе HBSS эквивалентно осмоляльности плазмы крови человека). Площадь поверхности образца, контактирующая с электролитом, составляла 1 $см^2$. Образец перед проведением исследований выдерживали в электролите в течение 60 мин для установления равновесия на границе раздела электрод/электролит и стабилизации электродного потенциала.

Импедансные спектры записывались каждые 2 ч в течение 23 ч выдержки исследуемых образцов в растворе Хэнкса. Запись каждого спектра осуществлялась в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. PDP-измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с в анодном направлении в диапазоне потенциалов от E_C – 0,25 В до E_C + 0,5 В. Потенциал коррозии E_C и плотность тока коррозии I_C рассчитывали по тафелевской зависимости с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта (уравнение 1.5).

Исследования методом потенциодинамической поляризации проводились в отдельном эксперименте после 1 ч выдержки образца в растворе, а также после съемки финального импедансного спектра (после 23 ч выдержки образца) для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств. Поляризационное сопротивление (R_p) было рассчитано по вольтамперной зависимости, полученной при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне E_C ± 20 мВ, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала. Расчет параметров полученных импедансных спектров осуществлялся при помощи эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Согласно PDP-тестам, после 1 ч выдержки образцов в растворе Хэнкса наилучшие защитные свойства обнаружили гибридные покрытия (ГП-ГНТ-Б), содержащие галлуазитные нанотрубки, бензотриазол и поликапролактон (**рис. 3.58, табл. 3.20**). Величина плотности тока коррозии I_C для данного типа покрытий более чем на порядок

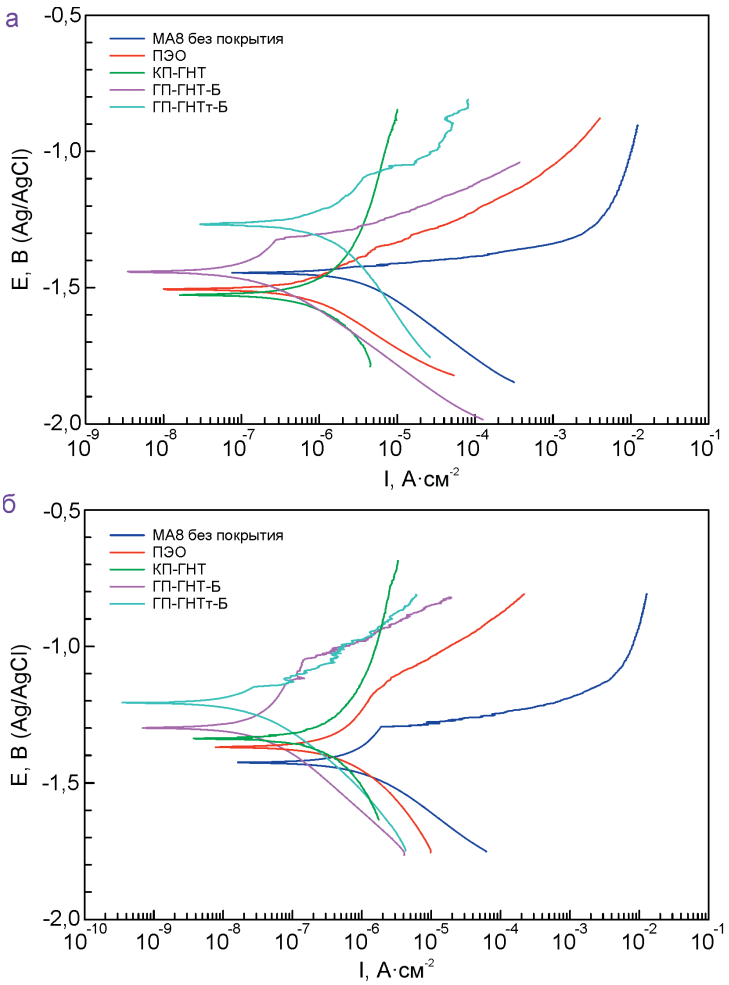


Рис. 3.58. Поляризационные кривые, полученные для различных образцов после 1 ч (а) и 23 ч (б) выдержки в растворе Хэнкса

($4{,}2\cdot10^{-8}$ А·см$^{-2}$) ниже, чем для образца с ПЭО-слоем ($5{,}1\cdot10^{-7}$ А·см$^{-2}$). Образец ГП-ГНТ-Б имел также наибольшее значение поляризационного сопротивления R_P ($6{,}55\cdot10^5$ Ом·см^2), в 11 раз превышающее величину R_P для образца с ПЭО-покрытием ($6{,}31\cdot10^4$ Ом·см^2).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была также оценена устойчивость образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде. Согласно данным, приведенным на рис. 3.58б и в табл. 3.20, после долговременной выдержки (23 ч) в среде HBSS наилучшие барьерные свойства характеризуют образец ГП-ГНТт-Б. Величина I_C для данного типа образцов ($9{,}8\cdot10^{-9}$ А·см$^{-2}$) была в 3 раза ниже значения, зафиксированного для ГП-ГНТ-Б ($3{,}0\cdot10^{-8}$ А·см$^{-2}$), проявившего наилучшие защитные свойства на начальном этапе выдержки в электролите. Поляризационное сопротивление R_P для ГП-ГНТт-Б после 23 ч выдержки в электролите в 1,3 раза превышало значение данного параметра для ГП-ГНТ-Б ($2{,}40\cdot10^6$ Ом·см^2 и $1{,}78\cdot10^6$ Ом·см^2 соответственно). Полученные результаты говорят о положительном влиянии процесса травления нанотрубок, нацеленного на увеличение количества ингибитора коррозии в составе ГНТ. Большая концентрация ингибитора способствует более длительному обеспечению свойств самозалечивания и надежно защищает материал от коррозионного воздействия.

Таблица 3.20

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и 23 ч (нижняя строка) выдержки образцов в растворе Хэнкса

Тип образца	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0{,}1\text{Гц}}$, Ом·см^2
МА8	31,46	118	$3{,}3\cdot10^{-6}$	–1,43	$3{,}32\cdot10^3$	8 019
	388,42	176,49	$1{,}0\cdot10^{-6}$	–1,43	$5{,}01\cdot10^4$	18 409
ПЭО	142,36	152,91	$5{,}1\cdot10^{-7}$	–1,51	$6{,}31\cdot10^4$	35 564
	183,35	133,94	$6{,}0\cdot10^{-7}$	–1,38	$5{,}53\cdot10^4$	26 455
КП-ГНТ	307,97	272,28	$2{,}4\cdot10^{-7}$	–1,52	$2{,}63\cdot10^5$	73 252
	319,31	189,86	$3{,}7\cdot10^{-7}$	–1,34	$1{,}40\cdot10^5$	39 011
ГП-ГНТ-Б	101,19	168,03	$4{,}2\cdot10^{-8}$	–1,43	$6{,}55\cdot10^5$	441 750
	370,23	186,80	$3{,}0\cdot10^{-8}$	–1,30	$1{,}78\cdot10^6$	67 387
ГП-ГНТт-Б	255,58	185,89	$3{,}7\cdot10^{-7}$	–1,25	$1{,}26\cdot10^5$	98 660
	126,13	94,30	$9{,}8\cdot10^{-9}$	–1,21	$2{,}40\cdot10^6$	1 020 000

Результаты EIS-испытаний образцов с различными типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса показаны на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 3.59**). Диаграммы зависимости θ–f для всех типов исследуемых образцов характеризуются наличием двух видимых временных констант. Поэтому при моделировании импедансных спектров использовали эквивалентную электрическую схему с двумя последовательно-параллельно соединенными *R*–*CPE*-цепочками (рис. 3.59г). Использование структурного элемента *CPE* (элемент постоянного сдвига фаз) связано с морфологической гетерогенностью сформированных защитных слоев. Соединение структурных элементов R_1–CPE_1 для образцов с покрытиями характеризует сопротивление пористой части ПЭО-слоя (R_1), включая импрегнированные модифицирующие компоненты, а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформирован-

ного поверхностного слоя. Для магниевого сплава без покрытия комбинация элементов R_1–CPE_1 отражает сопротивление и емкость слоя продуктов коррозии и осаждения веществ, образованных в процессе выдержки образцов в многокомпонентной среде HBSS. Элементы R_2–CPE_2 в данном случае использовались для описания слоя естественной оксидно-гидроксидной пленки, образующейся при контакте магния с агрессивной средой. Относительно образцов с покрытием элементы R_2–CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющую внутреннего слоя (беспористого подслоя ПЭО-покрытия), учитывая герметизацию пор полимерным материалом с галлуазитными нанотрубками. Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные для исследуемых образцов в течение 23 ч выдержки в растворе Хэнкса, представлены в **табл. 3.21**.

Для сплава без покрытия в начальной стадии пребывания в растворе снижается величина Q_1 (Q – предэкспоненциальный коэффициент CPE) и увеличиваются значения сопротивлений R_1 и R_2. Это связано с увеличением толщины слоя продуктов коррозии и осаждения, обеспечивающим повышение барьерных свойств материала. У образцов с покрытием в процессе выдержки параметры Q и n (показатель степени CPE отражает

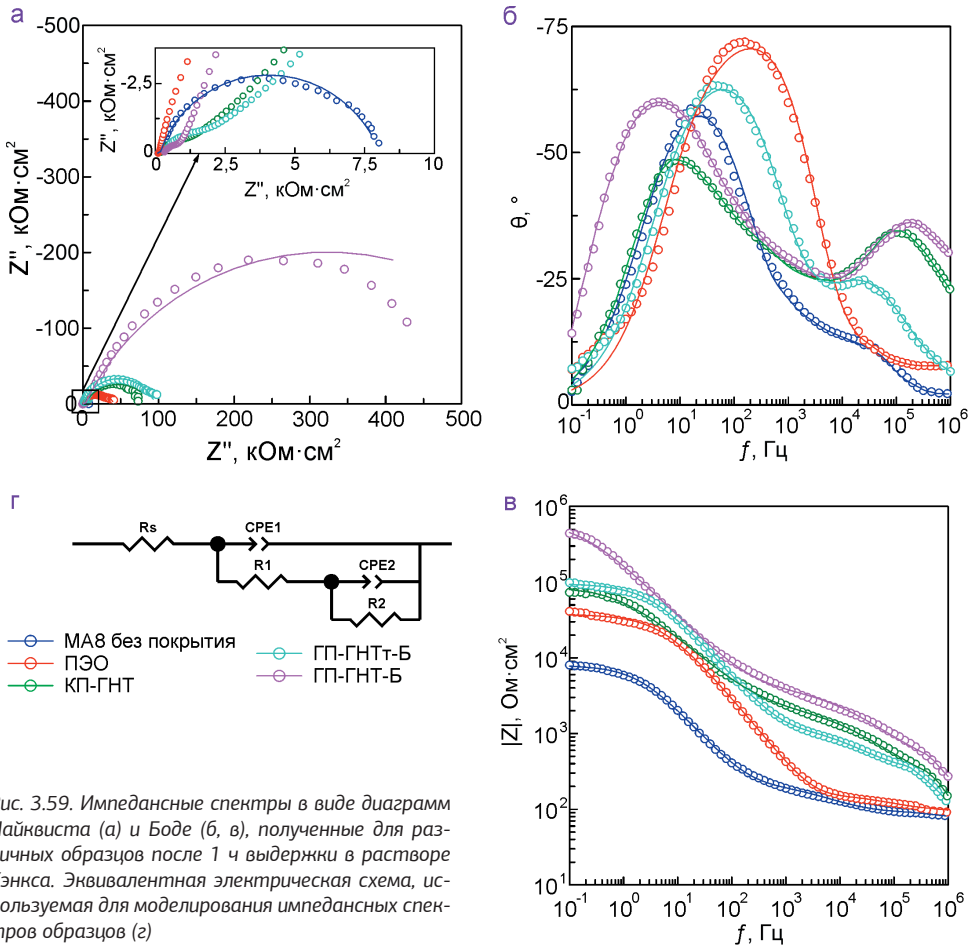


Рис. 3.59. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные для различных образцов после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования импедансных спектров образцов (г)

Таблица 3.21

Расчетные параметры элементов ЭЭС, используемых для моделирования импедансных спектров образцов при выдержке в растворе Хэнкса

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
			МА8			
1	$7{,}93\cdot10^{-6}$	0,69	137	$1{,}05\cdot10^{-5}$	0,84	7 837
11	$2{,}17\cdot10^{-6}$	0,71	611	$1{,}08\cdot10^{-5}$	0,80	18 644
23	$1{,}65\cdot10^{-6}$	0,72	774	$1{,}07\cdot10^{-5}$	0,79	19 235
			ПЭО			
1	$1{,}98\cdot10^{-7}$	0,64	59	$1{,}26\cdot10^{-6}$	0,68	35 564
11	$7{,}26\cdot10^{-7}$	0,57	4090	$3{,}52\cdot10^{-6}$	0,59	41 392
23	$6{,}35\cdot10^{-7}$	0,57	4149	$4{,}34\cdot10^{-6}$	0,59	28 950
			КП-ГНТ			
1	$4{,}22\cdot10^{-7}$	0,88	2073	$2{,}69\cdot10^{-6}$	0,85	81 663
11	$5{,}74\cdot10^{-7}$	0,70	540	$1{,}21\cdot10^{-6}$	0,89	52 644
23	$6{,}25\cdot10^{-7}$	0,65	1969	$1{,}22\cdot10^{-6}$	0,89	40 243
			ГП-ГНТ-Б			
1	$2{,}73\cdot10^{-7}$	0,63	3873	$1{,}07\cdot10^{-6}$	0,76	464 670
11	$3{,}46\cdot10^{-7}$	0,58	6496	$1{,}33\cdot10^{-6}$	0,68	202 200
23	$3{,}09\cdot10^{-7}$	0,57	7075	$2{,}08\cdot10^{-6}$	0,60	70 495
			ГП-ГНТт-Б			
1	$9{,}05\cdot10^{-7}$	0,66	985	$4{,}07\cdot10^{-7}$	0,87	96 967
11	$1{,}28\cdot10^{-7}$	0,66	8300	$1{,}21\cdot10^{-6}$	0,74	803 350
23	$5{,}04\cdot10^{-8}$	0,71	12603	$1{,}09\cdot10^{-6}$	0,76	1 020 000

в данном случае приближение элемента к емкости, так как $n\rightarrow1$) изменяются незначительно, что говорит об отсутствии интенсивных процессов, вызывающих существенное нарушение конфигурации покрытия (морфологии и состава) и изменение свойств защитных слоев. Наблюдаемая эволюция параметра Q может быть результатом незначительного изменения толщины покрытия, деградации верхнего защитного слоя, образования дополнительной антикоррозионной пленки в процессе самовосстановления, образования слоя продуктов деградации в зоне дефекта.

Покрытия, содержащие наноконтейнеры с ингибитором коррозии в матрице полимерного материала, существенно улучшают барьерные свойства магниевого сплава МА8. Сравнительная оценка импедансных спектров различных покрытий показала, что на начальном этапе выдержки образцов наилучшей коррозионной стойкостью обладает ГП-ГНТ-Б. Величина модуля импеданса $|Z|_{f=0.1\text{Гц}}$ для данных образцов (441 750 Ом·см^2) более чем на порядок превышает значение данного параметра для образцов с ПЭО-покрытием (35 564 Ом·см^2). Повышение коррозионной стойкости в результате формирования гибридных защитных слоев подтверждается также увеличением диаметра полуокружности на комплексной плоскости в сравнении с другими типами покрытий (рис. 3.59а).

Однако в течение выдержки образцов в растворе Хэнкса, исходя из эволюции значений $|Z|_{f=0.1\text{Гц}}$, наиболее активный эффект самозалечивания проявило покрытие

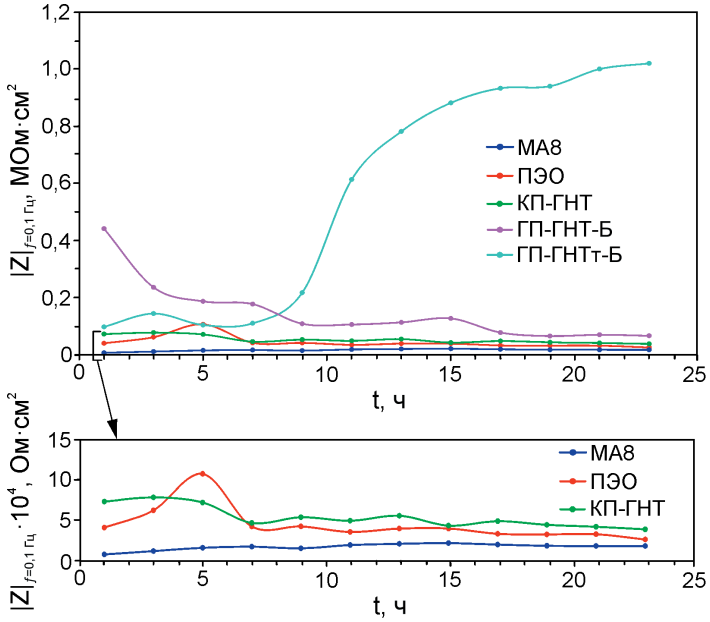


Рис. 3.60. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), от времени выдержки образцов в растворе Хэнкса

ГП-ГНТт-Б (**рис. 3.60**). Вероятно, это обусловлено бóльшим количеством ингибитора, загруженного в полость галлуазитных нанотрубок благодаря травлению. Характер зависимости $|Z|_{f=0.1Гц}$ от времени выдержки в электролите для образцов ГП-ГНТт-Б свидетельствует о постепенном высвобождении ингибитора из наноконтейнеров в процессе деградации полимерной компоненты. Изменения параметров сопротивления слоев защитных покрытий (R_1 и R_2) подтверждают наибольшую антикоррозионную эффективность образца ГП-ГНТт-Б. Значение R_1+R_2 увеличивается в 10,5 раз – с 97 952 до 1 032 603 Ом·см^2 (табл. 3.21).

Таким образом, включение в матрицу поликапролактона протравленных галлуазитных нанотрубок, загруженных ингибитором коррозии бензотриазолом, позволяет существенно пролонгировать механизм активной коррозионной защиты магниевого сплава МА8 посредством более длительного действия ингибитора, обеспечивающего проявление сформированными покрытиями свойств самозалечивания.

Скорость коррозионной деградации сплава МА8

Скорость коррозионной деградации сплава МА8 с различными типами сформированных поверхностных слоев оценивали *методами гравиметрии и волюмометрии*.

Объем выделившегося в процессе деградации образцов водорода определяли с использованием эвдиометров (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия), исключающих контакт опытных образцов с окружающей средой. Эксперимент выполняли при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для оценки достоверности дан-

ных эксперименты проводили трехкратно. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %. В конце испытаний образцы извлекали из раствора, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Согласно результатам волюмометрии (**рис. 3.61**), наибольший объем выделившегося водорода при пересчете на площадь образцов (V_{H_2}) был установлен для сплава с базовым гетерооксидным ПЭО-покрытием (0,46 мл/см^2). Обработка пор базового ПЭО-слоя полимерным материалом, содержащим ГНТ, способствует снижению величины V_{H_2} в 1,3 раза (0,36 мл/см^2). Наименьшее количество выделившегося водорода, нормированное на площадь, зафиксировано для образцов ГП-ГНТт-Б (0,13 мл/см^2) (7 сут выдержки), что в 3,5 раза ниже величины для ПЭО-покрытия (0,46 мл/см^2). На 6-е сутки выдержки образцов с гибридным ингибиторсодержащим покрытием в растворе хлорида натрия происходит стабилизация значений V_{H_2} (рис. 3.61). Данная информация в совокупности с низкими значениями скорости выделения водорода, зарегистрированными в течение 7 сут выдержки, свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания.

Для определения скорости коррозии гравиметрическим методом опытные образцы в количестве 4 шт. с общей площадью 28 см^2 погружали в 500 мл 0,9% раствора хлорида натрия (физиологический раствор, изотонический плазме крови человека) и выдерживали в растворе в течение 7 сут при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Потеря массы на единицу площади поверхности вычислялась в соответствии с ГОСТ 9.908-85. Гравиметрические измерения проводили согласно ASTM G1-03 [469].

Скорость коррозии оценивали путем определения потери массы образцов в процессе выдержки с учетом площади их поверхности (мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) (**рис. 3.62**). Значение скорости коррозии образцов было пересчитано в мм/год с помощью уравнения 1.2 [100]. По результатам оценки, наилучшей устойчивостью к протеканию коррозионных процессов характеризуются образцы с гибридным покрытием, содержащим протравленные наноконтейнеры с ингибитором в объеме полимерной матрицы (ГП-ГНТт-Б). Скорость коррозии для образцов с таким покрытием равна 0,14 мм/год, что в 5 раз меньше величины для образца с ПЭО-покрытием (0,7 мм/год). На оптических изображениях поверхности образцов с гибридным покрытием после 7 сут выдержки в агрессивной среде отсутствуют видимые участки коррозионной деградации материала, в то время как на поверхности образцов с ПЭО- и композиционным покрытием установлено протекание питтинговой коррозии (рис. 3.62).

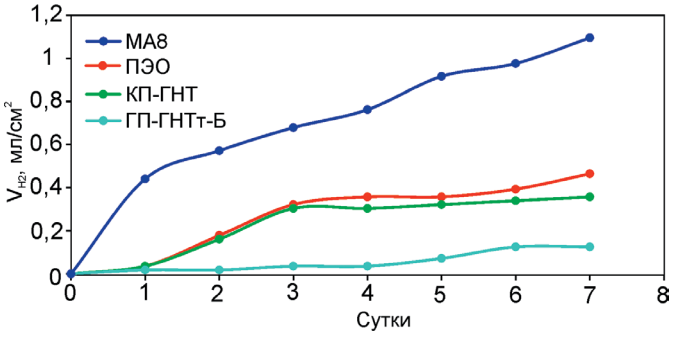


Рис. 3.61. Изменение объема выделившегося водорода во времени выдержки образцов с покрытиями в 0,9% растворе NaCl. Для сравнения приведены результаты испытаний сплава магния МА8 без покрытия

Прецизионная оценка электрохимической активности образцов с покрытием

Оценка антикоррозионной стойкости сформированных покрытий на микроуровне проводилась *локальными сканирующими методами* – методами сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода, с помощью системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США).

Для SVET-измерений использовали зонд из платиново-иридиевого сплава. Зонд имел сферический кончик диаметром 10 мкм, покрытый платиновой чернью для более точного определения распределения эквипотенциальных линий при сканировании поверхности и для снижения значения перенапряжения. Колебания зонда осуществлялись в горизонтальном и вертикальном направлениях (оси x и z соответственно) с амплитудой 20 мкм и частотой 128 Гц в горизонтальном направлении и 325 Гц – в вертикальном. Результаты исследований интерпретировались с учетом направленной по вертикальной оси z-компоненты вибрации. Калибровка SVET-электрода перед проведением испытаний осуществлялась в исследуемой среде (растворе Хэнкса) с фиксированным значени-

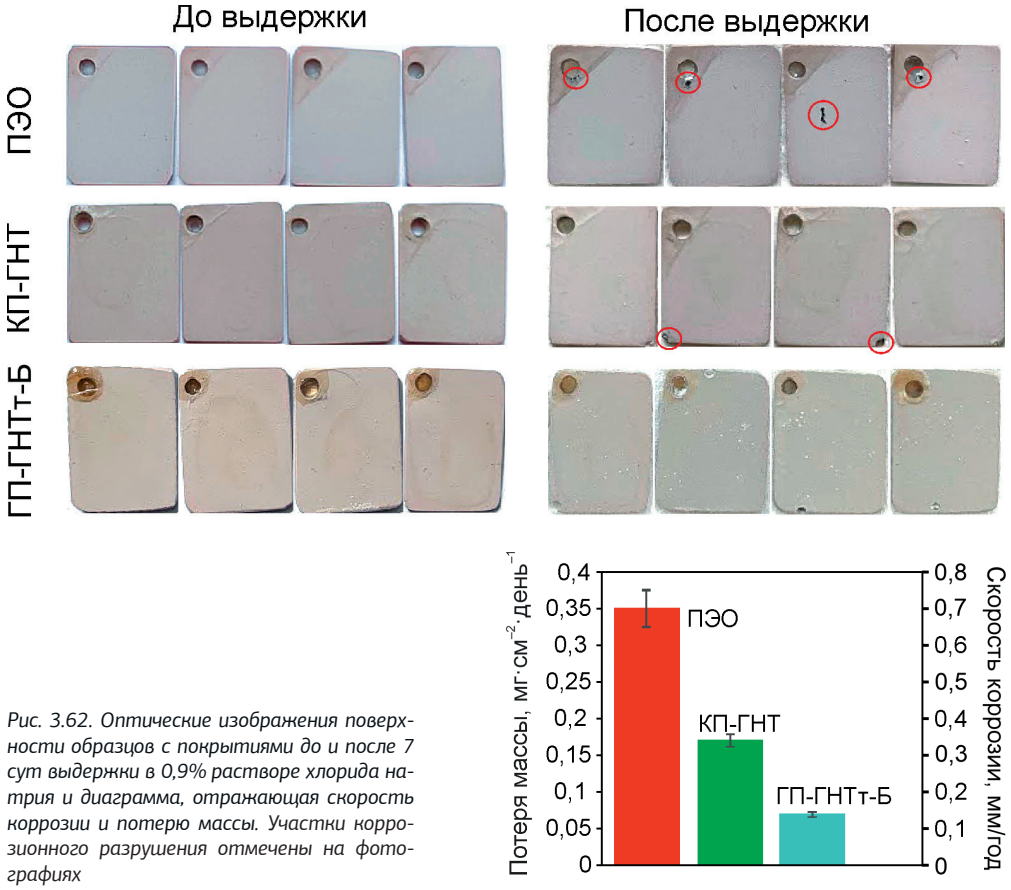


Рис. 3.62. Оптические изображения поверхности образцов с покрытиями до и после 7 сут выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия и диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы. Участки коррозионного разрушения отмечены на фотографиях

ем проводимости (17 мСм/см). Сканирование выполняли на расстоянии микроэлектрода до поверхности образца равном 100 ± 5 мкм.

Потенциометрические исследования образцов методом SIET проводили с применением цилиндрического стеклянного капилляра (внешний диаметр – 1,5 мм) с коническим кончиком (диаметр = 2,0 ± 0,5 мкм) и помещенной в него серебряной проволокой, покрытой хлоридом серебра (Ag/AgCl). В состав системы также входит внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Кончик капилляра был заполнен ионоселективной мембраной, чувствительной к изменению концентрации ионов водорода (Hydrogen ionophore II – cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США)). Длина колонки мембраны составила 65–75 мкм, остальное пространство капилляра заполняли внутренним раствором (0,01 M KH_2PO_4 в 0,1 M KCl). SIET-микроэлектрод калибровали в растворе Хэнкса с фиксированными значениями pH с помощью уравнения Нернста. Значение угла наклона электродной функции было равно 56 ± 3 мВ/pH. Процесс сканирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ASET-LV4 (ScienceWares, США). Расстояние между SVET-зондом и SIET-электродом по осям x, y, z составило 50, 25 и 50 мкм соответственно во избежание возможного перемешивания электролита в процессе сканирования и выхода из строя ионоселективного электрода. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET (pH-electrode, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды).

Съемка образцов в растворе Хэнкса при помощи методов SVET/SIET осуществлялась квазиодновременно в режиме картирования поверхности с двумя предварительно созданными точечными дефектами. Дефект формировали с помощью станка с числовым программным управлением. Отверстия в защитном покрытии сверлили до достижения металлической подложки, диаметр сверла 200 мкм. Расстояние между центрами дефектов 300 мкм. Площадь сканирования образцов составила около 1 мм^2. Остальная поверхность образца была заизолирована пчелиным воском с целью повышения точности фиксируемых параметров и устранения влияния электрохимических процессов, протекающих вне области сканирования. Время сканирования каждого образца составило 24 ч, количество шагов в пределах одного сканирования – 41 × 41 (в плоскости x и y соответственно).

Методами SVET/SIET в режиме картирования поверхности были изучены образцы с базовым ПЭО-слоем, с композиционным покрытием (КП-ГНТ) и гибридным покрытием, содержащим протравленные наноконтейнеры с ингибитором в полимерной матрице (ГП-ГНТт-Б). На **рисунках 3.63, 3.64** представлены изображения исследуемой поверхности до и после выдержки образцов в растворе Хэнкса, а также карты изменения локальной плотности тока и значений pH в процессе сканирования.

SVET-измерения зафиксировали повышенную электрохимическую активность для всех образцов после 1 ч выдержки в растворе HBSS. Она выражалась в образовании в месте дефектов анодных зон (красная область), характеризующихся повышенным значением величины локальной плотности тока. Данный эффект обусловлен протеканием анодной реакции растворения магния (реакция 1.8).

Метод SIET также зафиксировал активацию процесса деградации на начальном этапе выдержки образцов в электролите. Зарегистрировано существенное повышение локальных значений водородного показателя в области сформированных дефектов (си-

ние области), связанное с характерным для коррозии магния высвобождением гидроксид-анионов (реакции 1.7, 2.5). Данная тенденция коррозионного поведения объясняется непосредственным контактом материала подложки с коррозионной средой.

После 24 ч выдержки в электролите для образца с ингибиторсодержащим покрытием наблюдается подавление процесса коррозии, вызванное образованием слоя продуктов коррозии гидроксида магния (реакция 1.10) и магний-карбонат-замещенного гидроксиапатита (реакция 2.6), сформированного за счет синергетического взаимодействия ионов, входящих в состав HBSS (в состав раствора Хэнкса входят: $CaCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl, KH_2PO_4, $NaHCO_3$, NaCl, Na_2HPO_4 и D-глюкоза (декстроза)). Методом сканирующего вибрирующего зонда было зарегистрировано

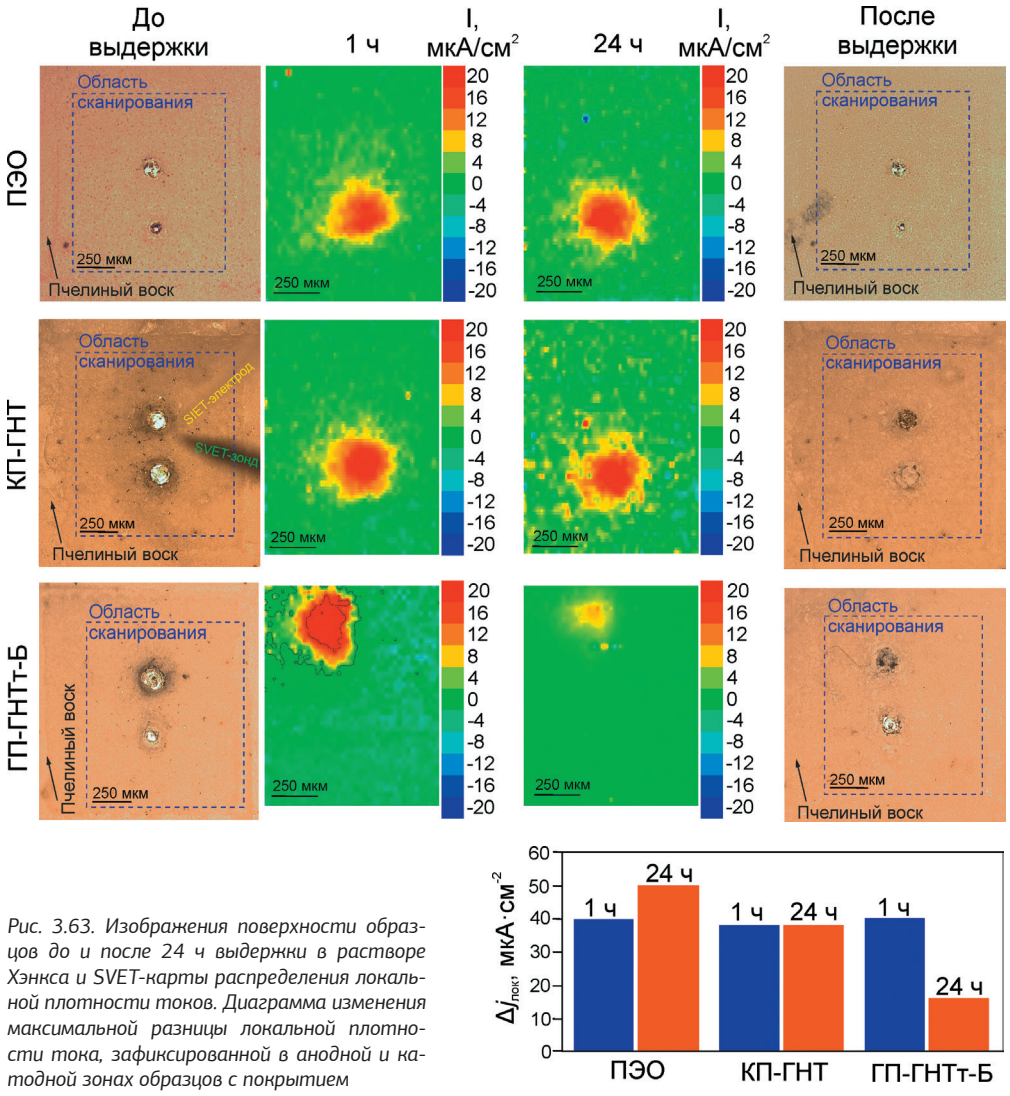


Рис. 3.63. Изображения поверхности образцов до и после 24 ч выдержки в растворе Хэнкса и SVET-карты распределения локальной плотности токов. Диаграмма изменения максимальной разницы локальной плотности тока, зафиксированной в анодной и катодной зонах образцов с покрытием

значительное снижение величины локальной плотности тока в процессе долговременного контакта с хлоридсодержащей средой. Показано также сужение площади анодной зоны на SVET-карте. Образцы же с покрытиями, не содержащими ингибитор коррозии (ПЭО, КП-ГНТ), проявляют высокую коррозионную активность на заключительном этапе проведения эксперимента (рис. 3.63). Несмотря на то что для образца КП-ГНТ вероятность протекания коррозионных процессов вне области дефекта существенно снижена благодаря импрегнированию пор ПЭО-покрытия полимерным материалом, при нарушении целостности покрытия электрохимическое поведение обоих образцов сходно. Коррозионная картина для данных типов защитных слоев характеризуется поочередным формированием и деградацией малостабильной оксидно-гидроксидной пленки магния, которая быстро разрушается в условиях окружающей среды.

Следует отметить, что при выдержке материала в растворе HBSS процесс коррозии подавляется формированием малорастворимого слоя модифицированного гидроксиапатита, поэтому уровень локальных токов, фиксируемый методом SVET, может снижаться даже для образцов, не содержащих ингибитор коррозии. Тем не менее очевидно, что данной защиты недостаточно для требуемого уменьшения коррозионной активности материала. Согласно анализу данных SVET, максимальная разница локальной плотно-

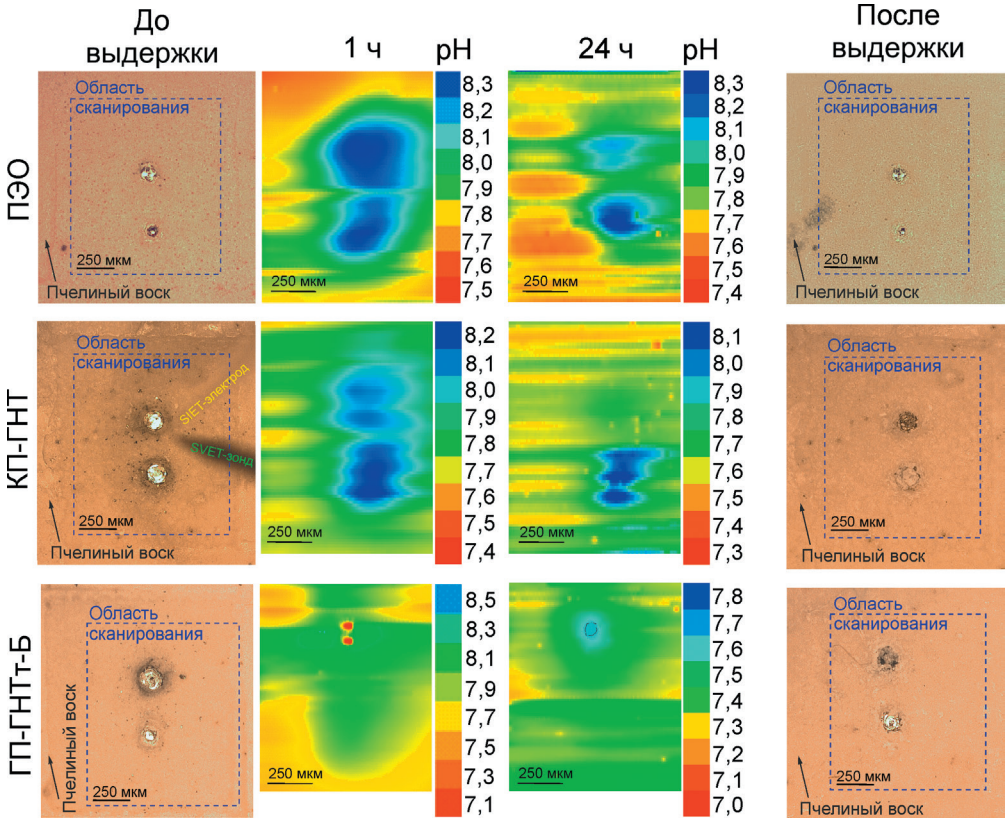


Рис. 3.64. Изображения поверхности образцов до и после 24 ч выдержки в растворе Хэнкса и SIET-карты распределения локальных значений pH

сти тока, зафиксированная в анодной и катодной зоне ($\Delta j_{лок}$), увеличилась в течение 24 ч выдержки для образца с ПЭО-покрытием и осталась на высоком уровне для образца с композиционным слоем (рис. 3.63). Для образца с гибридным покрытием $\Delta j_{лок}$ снижается, что указывает на положительное влияние ингибитора коррозии в составе защитного слоя на подавление деградации материала. Ингибитор коррозии способствует образованию слоя продуктов, препятствующих интенсивному разрушению сплава, обеспечивая эффект самозалечивания покрытия.

Замедление процесса деградации образца ГП-ГНТт-Б было выявлено также методом SIET. Значения pH, зафиксированные после 24 ч выдержки образца в растворе Хэнкса, близки к нейтральным значениям (значения локального pH изменяются в диапазоне 7,0–7,8), что свидетельствует о пассивации активной поверхности сплава. Для остальных образцов наблюдаются более высокие значения минимального и максимального локального pH. Тем не менее величина водородного показателя не превышает 9,0 за счет формирования гидроксиапатитоподобных продуктов (реакция 2.6).

Таким образом, локальными сканирующими методами установлена эффективность предложенного способа модификации поверхности, а также подтверждено проявление сформированными ингибиторсодержащими покрытиями свойств самозалечивания.

Защитные свойства smart-покрытий на ATMg

Определение уровня коррозионной стойкости образцов ATMg с различными типами сформированных покрытий (ATMg+ПЭО, ATMg+ГП-ГНТт-Б) осуществлялось методами *потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS)*.

Согласно анализу данных PDP (**рис. 3.65; табл. 3.22**), модификация базового ПЭО-слоя галлуазитными нанотрубками с BTA в полимерной матрице ПКЛ положительно влияет на барьерные свойства образца магния, полученного по аддитивной технологии. Снижение величины плотности тока коррозии I_C для образца с ATMg+ГП-ГНТт-Б составило более 2 порядков величины ($7{,}08 \cdot 10^{-7}$ А·см$^{-2}$) в сравнении с данными для образца с базовым ПЭО-слоем ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ А·см$^{-2}$). Образец с покрытием ATMg+ГП-ГНТт-Б характеризуется также существенным увеличением значения поляризационного сопротивления R_P. Величина R_P для образца с гибридным покрытием ($9{,}97 \cdot 10^4$ Ом·см^2) более чем на 2 порядка превышала значение для образца с ПЭО-слоем ($1{,}46 \cdot 10^2$ Ом·см^2).

Исследование методом EIS также установило существенное повышение коррозионной стойкости материала (**рис. 3.66; табл. 3.22, 3.23**). Диаграмма Боде (зависимость фазового угла от частоты) (рис. 3.66б) отражает наличие двух выраженных временных констант для исследуемых образцов с защитным слоем. Таким образом, моделирование импедансных спектров было проведено с помощью ЭЭС с двумя последовательно-параллельно соединенными *R–CPE*-цепочками (рис. 3.59г). Использование элемента *CPE* вместо идеальной емкости *C*, как и в случае покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8, обусловлено неоднородностью поверхностной структуры покрытий. Комбинация структурных элементов *R–CPE* описывает соответствующие параметры исследуемых поверхностных слоев, указанные выше для покрытий, сформированных на магниевом сплаве. Значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0.1Гц}$, для образцов ATMg+ГП-ГНТт-Б (24 440 Ом·см^2) было в 20 раз выше величины модуля

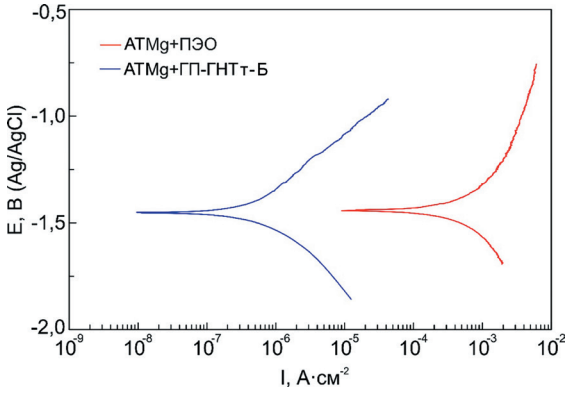


Рис. 3.65. Поляризационные кривые, полученные для образцов АТМg с двумя типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

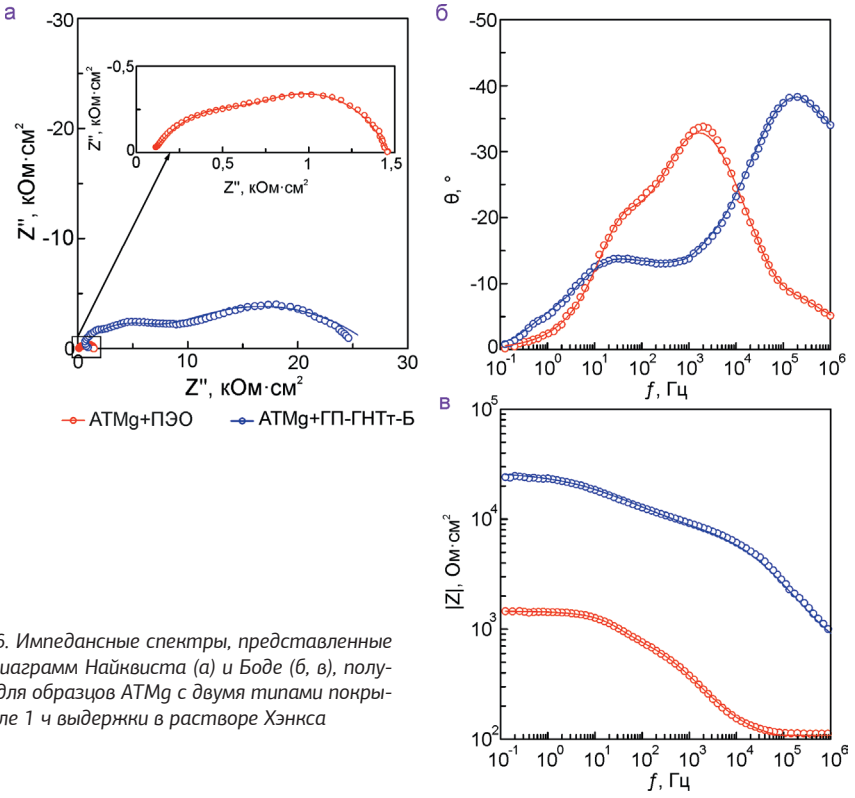


Рис. 3.66. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные для образцов АТМg с двумя типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

для образца, обработанного методом ПЭО (1200 Ом·см^2). Также происходит существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости (рис. 3.66а) и рост параметров защитных слоев (R_1 и R_2) в 19 раз – с 1833 до 34 922 Ом·см^2 (табл. 3.23), свидетельствуя об увеличении сопротивления исследуемого образца к протеканию процессов коррозии.

Таблица 3.22

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч выдержки образцов в растворе Хэнкса

Тип образца	β_a, мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C, А·см$^{-2}$	E_C, В (Ag/AgCl)	R_P, Ом·см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
ATMg+ПЭО	221,10	226,26	$1{,}0\cdot10^{-4}$	–1,44	$1{,}46\cdot10^{2}$	1200
ATMg+ГП-ГНТт-Б	421,69	263,7	$7{,}08\cdot10^{-7}$	–1,45	$9{,}97\cdot10^{4}$	24 440

Таблица 3.23

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

Тип образца	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n_2	
ATMg+ПЭО	$1{,}33\ 10^{-5}$	0,59	634	$4{,}10\ 10^{-5}$	0,57	1 199
ATMg+ГП-ГНТт-Б	$2{,}52\ 10^{-7}$	0,54	10 781	$6{,}43\ 10^{-6}$	0,62	24 141

Таким образом, на основе комплексного анализа уровня коррозионной стойкости поверхностных слоев установлено, что формирование на базе ПЭО-слоя гибридных покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита, загруженные ингибитором коррозии бензотриазолом, в матрице поликапролактона, способствует существенному повышению устойчивости магниевого сплава МА8 и образца магния, полученного по аддитивной технологии, к протеканию коррозионных процессов. Приведенные результаты указывают на высокую эффективность и универсальность применения предложенного способа модификации поверхности цветных металлов.

3.3.2 Механизм деградации и самозалечивания сплава с ГНТ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом

На основе комплексной оценки состава и свойств покрытий, сформированных на базе метода ПЭО и содержащих поликапролактон и галлуазитные нанотрубки с ингибитором коррозии, была предложена модель механизма коррозионной деградации (**рис. 3.67**). При формировании питтинга, в результате проникновения агрессивной среды к подложке материала и деградации покрытия, протекают традиционные для коррозии магния реакции (1.7, 1.8, 1.10, 2.5): растворение магния с выделением ионов Mg^{2+} (на анодном участке) и выделение водорода с образованием ионов OH^- (на катодном участке), способствующие повышению локальных значений водородного показателя исследуемой среды (рис. 3.67а). Так как бензотриазол может отдавать протон (H^+) и действовать как слабая кислота (pK_a = 8,2), то повышенное значение pH среды обусловливает высвобождение бензотриазола из используемых наноконтейнеров (ГНТ) с дальнейшей ионизацией до аниона BTA-H^- в соответствии с реакцией (3.4) [58].

Диссоциированный бензотриазол имеет два атома азота, способных образовывать связи с катионами магния, высвобождаемыми в процессе деградации материала под-

ложки (рис. 3.67б). При этом каждый катион Mg^{2+} может координироваться с четырьмя лигандами азота, формируя по реакции (3.5) комплекс $Mg(BTA–H)_2$ за счет связи Mg–N (рис. 3.67в). В результате ионного взаимодействия на поверхности магния в области дефекта формируется кристаллический слой оксидно-гидроксидной пленки магния $Mg(OH)_2$, слой гидроксиапатитоподобных продуктов коррозии (mHA), образующихся согласно реакции (2.6), а также слой, содержащий адсорбированный из раствора ингибитор коррозии бензотриазол (рис. 3.67в) [10,58,106].

Таким образом, в данном разделе представлены способы создания на биодеградируемых магниевых сплавах (на примере сплава МА8) и образце магния, изготовленного методом лазерной порошковой наплавки (АТMg), многофункциональных гибридных защитных покрытий с улучшенными барьерными свойствами для практического применения материалов в хирургической медицине. Покрытия этого типа содержат нанотрубки галлуазита, загруженные ингибитором коррозии бензотриазолом, в биорезорбируемой полимерной матрице поликапролактона.

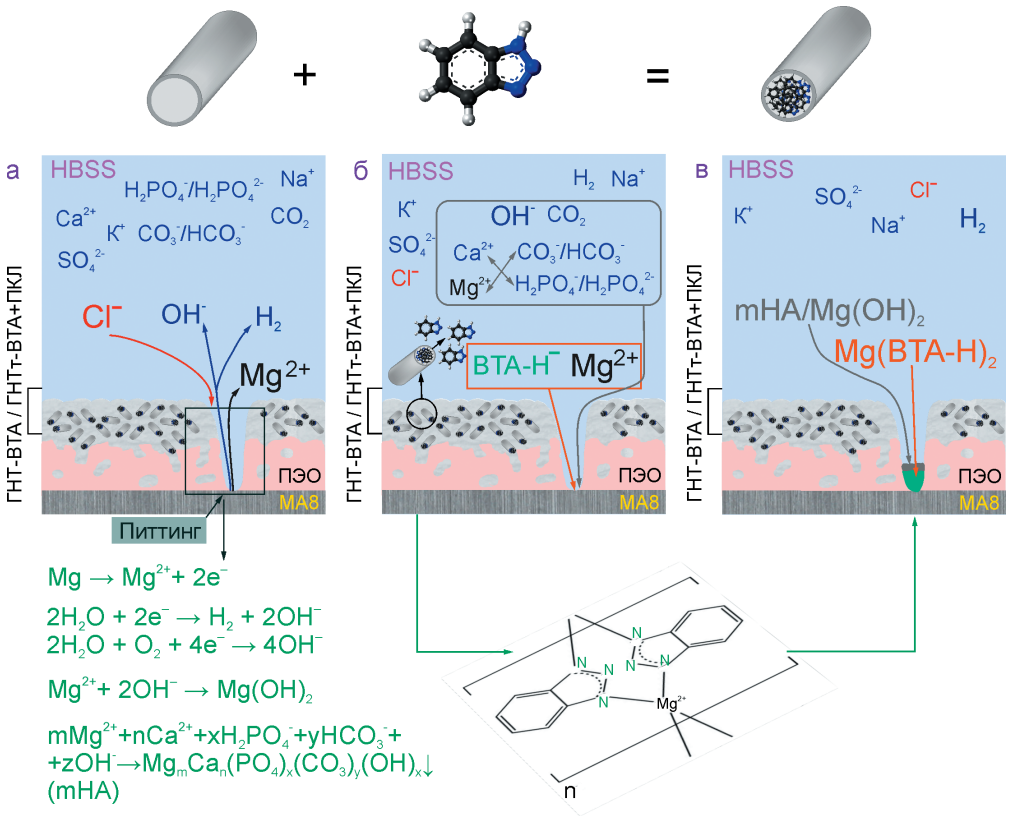


Рис. 3.67. Модель механизма коррозионной деградации образцов с гибридными покрытиями, содержащими галлуазитные трубки с ингибитором в полимерной матрице поликапролактона, в растворе Хэнкса

***

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способов создания самозалечивающихся покрытий с использованием различных наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. Исследованы способы модификации поверхности биорезорбируемого магниевого сплава (на примере МА8, система Mg–Mn), а также магния АТMg, полученного по аддитивной технологии, путем формирования гибридных покрытий, содержащих органические биосовместимые ингибиторы коррозии и биорезорбируемый полимерный материал с целью снижения скорости деградации сплава за счет функции активной защиты от коррозии пролонгированного действия.

Методом ПЭО на поверхности материала сформировано пористое керамикоподобное покрытие, содержащее периклаз (MgO) и форстерит (Mg_2SiO_4). То, что все элементы, входящие в состав соединений поверхностного слоя, являются микро- и макроэлементами человеческого тела, свидетельствует о биосовместимости полученных покрытий. Установлено, что морфология поверхности ПЭО-покрытия позволяет провести дальнейшую функционализацию за счет направленного импрегнирования модифицирующими агентами.

Определены безвредные для человека ингибирующие вещества, пригодные для защиты от коррозии перспективных в биомедицине магниевых сплавов. На примере бензотриазола (ВТА, Б) и олеата натрия (NaOl, ОН) подобран и оптимизирован способ наиболее эффективного импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибиторами коррозии, а также снижения скорости его выхода из гетерооксидной матрицы (удержания ингибиторов в порах покрытия) путем обработки полученных композиционных покрытий биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ). Представлены способы создания гибридных покрытий путем последовательного импрегнирования базового ПЭО-слоя NaOl/ВТА в концентрациях 0,05 и 0,1 М, затем ПКЛ, а также одностадийным нанесением NaOl/ВТА в тех же концентрациях и ПКЛ из раствора на основе дихлорметана.

Показано, что среди олеатсодержащих покрытий, сформированных на сплаве магния МА8, наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные покрытия, сформированные на ПЭО-слое в две стадии. Для них наибольшая зафиксированная величина модуля импеданса $|Z|_{f=0,1Гц}$ (15 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl) составила 1 140 200 Ом·см^2, плотность токов коррозии и значение поляризационного сопротивления – $I_C = 2{,}98 \cdot 10^{-9}$ А·см$^{-2}$, $R_p = 2{,}99 \cdot 10^7$ Ом·см^2 (24 ч выдержки в агрессивной среде). Среди бензотриазолсодержащих покрытий наилучшие барьерные свойства установлены у одностадийных гибридных покрытий. Для них $|Z|_{f=0,1Гц}$ = 699 190 Ом·см^2 (17 ч выдержки в растворе хлорида натрия), $I_C = 3{,}02 \cdot 10^{-8}$А·см$^{-2}$, $R_p = 1{,}84 \cdot 10^6$ Ом·см^2 (24 ч выдержки). Среди покрытий, полученных на АТMg, наилучшие защитные свойства проявили олеатсодержащие гибридные покрытия АТMg+ГП-ОН ($|Z|_{f=0,1Гц}$ = 55 630 Ом·см^2, $I_C = 3{,}71 \cdot 10^{-8}$ А·см$^{-2}$).

Проведена оценка электрохимического поведения гибридных покрытий на сплаве МА8 с ПЭО-слоем, обработанным последовательно ингибитором и поликапролактоном, при долговременной выдержке в растворе, имитирующем плазму крови человека (раствор Хэнкса, Hanks's Balanced Salt Solution, HBSS). Олеат- и бензотриазолсодержащие поверхностные слои характеризуются стабильностью коррозионного поведения в течение 7 сут выдержки в этом растворе. Следовательно, данные покрытия могут обе-

спечить уровень коррозионной защиты, необходимый и достаточный для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в течение начального периода формирования костной ткани – фазы костеобразования (7–10 сут с момента перелома).

Волюмометрические и гравиметрические испытания подтвердили результаты, полученные традиционными электрохимическими методами. Образцы с ГП-ОН 01-П характеризуются наименьшим объемом выделившегося водорода (V_{H_2} = 85 мкл/см^2) и наименьшей потерей массы (0,0132 ± 0,0026 мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) среди ПЭО-слоев, импрегнированных ингибитором коррозии.

Методом ВЭЖХ установлено, что запечатывание пор ПЭО-покрытия полимерным материалом способствует существенному снижению количества ингибитора, диффундирующего в коррозионно-активный раствор. Это важно для пролонгирования эффекта активной антикоррозионной защиты формируемых гибридных слоев. Результат подтверждает эффективность предложенного способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов.

Разработан способ направленной модификации сформированного в силикатно-фторидном электролите ПЭО-слоя, выступающего в роли пористой матрицы для дальнейшей функционализации с помощью синтезированных на его поверхности слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Представлено два метода интеркаляции СДГ ингибитором коррозии (бензотриазол): при синтезе СДГ (ПЭО-СДГ(Б)) и после образования СДГ (ПЭО-СДГ-Б) на поверхности, обработанной ПЭО. Анализ химического состава подтвердил формирование СДГ-структур и их интеркаляцию бензотриазолом.

Образец ПЭО-СДГ(Б) продемонстрировал самые высокие защитные свойства среди сплавов с покрытием, содержащим СДГ и бензотриазол, в течение 24 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl. Начальное значение поляризационного сопротивления для ПЭО-СДГ(Б) в 90 раз превышало величину для образца с базовым ПЭО-слоем. Установлено снижение скорости коррозии для образцов в следующей последовательности: ПЭО→ПЭО-СДГ→ПЭО-СДГ-Б→ПЭО-СДГ(Б). Скорость коррозии ПЭО-СДГ(Б) была на 30 % ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием. Анализ SVET/SIET-данных выявил на микроуровне снижение во времени коррозионной активности образцов, содержащих ингибитор коррозии. Показано уменьшение площади активной щелочной зоны и значений локальной плотности тока в области искусственно созданного двухточечного дефекта.

Разработан способ формирования гибридного покрытия с функцией активной защиты от коррозии при использовании в качестве наноконтейнеров для ингибитора галлуазитных нанотрубок (ГНТ). Определен оптимальный способ импрегнирования ГНТ ингибитором коррозии бензотриазолом и их введения в матрицу биорезорбируемого полимерного материала – поликапролактона. Исследованы гибридные покрытия, содержащие травленые (для увеличения объема внутренних полостей с 10 до 17 нм) и нетравленые ГНТ, загруженные BTA, в составе полимерной матрицы ПКЛ, а также, для оценки эффективности ингибитора, композиционное покрытие, содержащее поликапролактон и ГНТ без ингибитора. Определен элементный и химический состав сформированных защитных слоев и установлено распределение наноконтейнеров с ингибитором по толщине гибридных покрытий.

Наилучшую коррозионную стойкость при долговременной выдержке в растворе Хэнкса проявляют образцы сплава МА8 с гибридным покрытием, содержащим

травленые ГНТ с бензотриазолом: $|Z|_{f=0.1Гц}$ = 1 020 000 Ом·см^2, $I_C = 9{,}8 \cdot 10^{-9}$ А·см$^{-2}$, $R_p = 2{,}4 \cdot 10^6$ Ом·см^2 (после 24 ч выдержки). При тестировании этих образцов в 0,9% растворе NaCl для них был зафиксирован наименьший объем выделившегося водорода (V_{H_2} = 0,13 мл/см^2), наименьшая потеря массы (0,07 мг·см$^{-2}$·день$^{-1}$) и наименьшая скорость коррозии (0,14 мм/год) среди всех галлуазитсодержащих образцов. Образец магния, полученный по аддитивной технологии, также существенно улучшил свои барьерные свойства в результате формирования на его поверхности гибридного покрытия: поляризационное сопротивление (R_1+R_2) повысилось в 19 раз по сравнению с образцом с ПЭО-слоем (с 1833 Ом·см^2 до 34 922 Ом·см^2 для ATMg+ГП-ГНТт-Б).

Оценена локальная электрохимическая активность образцов с гибридным покрытием, содержащим травленые ГНТ с бензотриазолом, *in vitro* в растворе Хэнкса. Установлено, что в процессе 24 ч выдержки таких образцов с предварительно созданным в покрытии поверхностным дефектом наблюдается подавление процесса коррозии на микроуровне, подтверждающее проявление эффекта самозалечивания. Для данных образцов были зафиксированы невысокие значения локальной плотности тока и pH в течение всего эксперимента.

Установлен механизм деградации образцов с гибридными бензотриазолсодержащими слоями и определено участие ингибитора коррозии в процессе самозалечивания. В результате активации коррозионного процесса и контролируемого выхода ингибитора из пор ПЭО-покрытия, СДГ или ГНТ происходит снижение коррозионной активности материала за счет адсорбции BTA на поверхности магния и его сплавов в области дефекта и образования комплекса Mg(BTA–H)$_2$. Такой пассивирующий слой препятствует проникновению агрессивных хлорид-ионов и обеспечивает формирование кристаллических продуктов коррозии, защищающих материал от деградации.

Сравнительный анализ уровня защитных свойств сформированных покрытий свидетельствует о положительном влиянии применения альтернативных по отношению к порам ПЭО-слоя наноконтейнеров для ингибитора коррозии (СДГ, ГНТ) на повышение антикоррозионных характеристик сплава магния. В случае низкой совместимости матрицы ПЭО-покрытия и выбранного ингибитора такие нанорезервуары могут быть использованы для повышения эффективности процесса самозалечивания защитного слоя.

На основе результатов комплексного анализа установлена эффективность и перспективность применения гибридных покрытий, содержащих различные наноконтейнеры (поры ПЭО-слоя, слоистые двойные гидроксиды, галлуазитные нанотрубки), загруженные биосовместимым ингибитором коррозии, и биорезорбируемый полимерный материал поликапролактон для контроля над процессом резорбции изделий биомедицинского назначения из магния и его сплавов. Сформированное на поверхности магниевого сплава и магния, полученного по аддитивной технологии, smart-покрытие может расширить область практического применения функционального и конструкционного материала.

DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0/chapter4

ГЛАВА 4

ЗАЩИТНЫЕ SMART-ПОКРЫТИЯ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ, НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий и его сплавы благодаря низкому удельному весу, прочности и пластичности занимают лидирующую позицию среди цветных металлов по масштабам использования в промышленности [470]. Алюминиевые сплавы обладают высокой ударной вязкостью, благодаря чему Al стал одним из важнейших конструкционных материалов в авиастроении [471]. Однако эксплуатация металлических изделий в агрессивных средах (морская вода, соляной туман, повышенная влажность и др.) приводит к их коррозии и ограничению ресурса [472,473]. Коррозионные процессы металлов напрямую связаны с безопасностью использования и экономической эффективностью применяемых материалов. При возникновении коррозии механические свойства материала могут значительно ухудшаться и, если вовремя не устранить очаги деградации, придется заменять все изделие на новое. Разработка технологий, направленных на повышение коррозионной стойкости алюминия и его сплавов, является сегодня актуальной задачей [474–477].

Монография посвящена приоритетному направлению в развитии технологии защиты металлов – разработке способов формирования новых многофункциональных покрытий [478–481]. Преимуществом данных методов является возможность повышения не только коррозионной стойкости металла, но и твердости, износостойкости, жаростойкости, а также модификации электрических свойств (электроизоляционных или электропроводящих). Покрытия, полученные методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), обладают высокой адгезией к подложке [27]. Такие защитные слои также характеризуются простотой формирования и широким диапазоном возможного состава, микроструктуры, пористости и шероховатости, что обеспечивается варьированием состава электролита и режимов процесса ПЭО [2,4,6,18]. В предыдущих главах представлены перспективные способы защиты магниевых сплавов, обработанных ПЭО, для применения в разных областях промышленности и медицине.

Многие исследовательские группы используют метод ПЭО для модификации поверхности также алюминиевых сплавов. В работе [472] на алюминиевом сплаве Д16Т был сформирован ПЭО-слой в щелочном силикатном электролите с добавкой $Co(OH)_2$, снижающий скорость коррозии до 24 раз. Авторы работы [477] показали, что добавление углеродных нанотрубок в силикатный электролит для ПЭО способствует уменьше-

нию размера микропор покрытия. Методом ПЭО была получена коррозионностойкая керамическая пленка на композите 2024 Al/SiC в силикатном растворе [473]. В работе [474] для повышения коррозионной стойкости сплава Al 7075 формировали ПЭО-слои и изучали влияние частоты поляризационного сигнала на изменение микроструктуры, химического состава и защитных свойств покрытий. Авторы работы [470] исследовали влияние шероховатости поверхности подложки на усталостную прочность сплава алюминия 2024-Т3 с ПЭО-покрытием. В работе [475] было показано, что добавка $Ce(SO_4)_2$ в силикат-гидроксидные электролиты повышает однородность и коррозионную стойкость ПЭО-покрытий, формируемых на сплаве алюминия ZL108. Было установлено, что увеличение плотности катодного тока в процессе ПЭО способствует повышению плотности и коррозионной стойкости покрытий, формируемых на сплаве алюминия 7075 в многокомпонентном электролите [482]. В работе [483] добавление наночастиц SiO_2 в состав фосфатно-гидроксидного электролита повышало коррозионную и износостойкость базового ПЭО-слоя. ПЭО-покрытие повышало коррозионную стойкость и износостойкость также образца алюминиевого сплава 7075, сформированного методом холодного напыления [484]. Представленные исследования доказывают эффективность метода ПЭО в улучшении поверхностных свойств материалов на основе алюминия.

Следует отметить, что морфология ПЭО-покрытий не позволяет обеспечить необходимый уровень защитных свойств материала. Тем не менее, как было показано в предыдущих главах, пористую часть ПЭО-слоя можно использовать в качестве емкости для загрузки различных модифицирующих агентов, например ингибиторов коррозии или полимеров, для повышения коррозионной стойкости материала. Авторы работ [485,486] модифицировали ПЭО-слой, сформированный на сплаве алюминия 2024 в силикатном электролите, с помощью обработки в растворе политетрафторэтилена. В работе [487] использовали ПЭО-покрытие на сплавах 7020AA и AZ80 в качестве предварительной обработки для формирования золь-гель пленки. В недавнем обзоре [488] обобщены исследования, посвященные формированию, особенностям и применению ПЭО-покрытий, модифицированных различными типами полимеров, – композиционных покрытий с двухуровневой защитой. Формирование таких покрытий, снижающих скорость коррозии металлов и сплавов, широко исследуется в последнее десятилетие [22,488,489].

4.1 Самовосстанавливающиеся покрытия на сплаве алюминия АМг3

Одним из наиболее распространенных способов защиты алюминия, как и других металлов, от агрессивных сред является ингибирование процесса коррозии. Ингибиторами коррозионной деградации функциональных материалов, включая алюминий и его сплавы, могут выступать вещества как неорганической, так и органической природы: хроматы, нитриты, ванадаты, молибдаты, природные камеди, амины, хинолины, производные имидазола и пиридина, фталоцианины, биополимеры/углеводородные полимеры и др. [490–511]. Среди них вещества из группы азолов (1,2,4-триазол, бензотриазол и др.), снижающие

скорость как анодных, так и катодных процессов, эффективно ингибируя коррозию алюминия [512,513]. При этом ингибиторы этой группы безопасны (по сравнению со многими неорганическими ингибиторами коррозии) и доступны (по сравнению с ингибиторами, содержащими редкоземельные элементы).

4.1.1 Триазолсодержащие покрытия с пролонгированным защитным действием

Целью исследования, представленного в данном разделе, является разработка способа формирования триазолсодержащих покрытий с пролонгированным уровнем коррозионной защиты алюминиевого сплава АМг3. Была сформирована подходящая для импрегнирования матрица на основе ПЭО-покрытия с микротрубчатой структурой. Пропитка ПЭО-покрытия ингибитором (бензотриазолом и 1,2,4-триазолом) была направлена на функционализацию оксидного ПЭО-слоя за счет эффекта самовосстановления, обеспечивающего активную защиту материала от коррозии. Для повышения уровня антикоррозионных свойств сформированных на поверхности Al-сплава ингибиторсодержащих композиционных покрытий их обработали полимерным материалом – поливинилиденфторидом (ПВДФ).

Далее исследовали свойства таких покрытий. Для изучения химического/фазового состава, структуры, морфологии и адгезионных свойств защитных слоев использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), конфокальную рамановскую (КР) и рентгенофотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и скретч-тестирование. Защитные свойства покрытий были исследованы с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и локальных сканирующих электрохимических методов: SVET (метод сканирующего вибрирующего электрода) и SIET (метод сканирующего ионоселективного электрода). Установлен механизм деградации Al-сплава с покрытием в хлоридсодержащих растворах, что позволило определить коррозионное поведение перспективного конструкционного материала. Результаты показали, что применение фторполимерного материала в сочетании с эффективными ингибиторами коррозии существенно повышает коррозионную стойкость, а также гомогенность поверхности покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Публикации о подобных исследованиях нам неизвестны.

Эксперименты проведены с образцами из алюминиево-магниевого сплава АМг3 (масс.%: Mg – 3,8; Mn – 0,6; Si – 0,8; Fe – до 0,5; Ti, Cu, Zn – каждый до 0,1; Al – остальное) размерами 35 × 45 × 2 мм. Перед нанесением покрытия образцы обработали на шлифовально-полировальной машине TwinPrep 5x (Allied High Tech Products, Inc., Комптон, Калифорния, США). Шлифование проводили карбидокремниевой бумагой с постепенным уменьшением размера абразивного зерна до 14–20 мкм (P1000). После подготовки поверхности образцы обезжиривали этанолом и сушили на воздухе.

ПЭО-покрытия на образцах АМг3 формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,95 $А·см^{-2}$ в продолжение 40 с. Электролитом служил водный раствор фторида натрия (NaF, 35 г/л) и тартрата калия ($K_2C_4H_4O_6$, 0,6 г/л).

Образцы с ПЭО-покрытием пропитывали ингибиторами коррозии 1,2,4-триазолом или бензотриазолом из 0,05 М водного раствора. Такая концентрация ингибитора явля-

ется оптимальной и широко используется различными научными группами [43,83,370]. pH растворов, содержащих ингибитор для импрегнирования ПЭО-покрытий, был доведен до нейтрального (pH = 7,0–7,2). Для обеспечения лучшего заполнения микроконтейнеров (пористой части ПЭО-слоя) пропитку ингибиторами проводили под вакуумом в аппарате вакуумной импрегнации Epovac (Struers, Копенгаген, Дания). После этого образцы погружали в раствор при постоянном перемешивании на 0,5, 1, 2 и 24 ч для определения наиболее оптимального времени импрегнации. Затем образцы медленно извлекали из раствора и сушили в эксикаторе при температуре 40 °C в течение 24 ч.

Образцы с лучшими антикоррозионными характеристиками были обработаны поливинилиденфторидом для повышения защитных свойств образованных композиционных покрытий (КП). Полимер растворяли в метилпирролидоне в соотношении 1:20 и наносили методом распыления на поверхность образцов. Толщина слоя ПВДФ составляла 3 мкм. Защитные слои, содержащие ингибиторы и полимеры, мы называем гибридными покрытиями (ГП). В результате были получены следующие типы покрытий.

ПЭО	Базовый ПЭО-слой
КП-Т-0,5/1/2/24	Выдержка ПЭО-образца в растворе 1,2,4-триазола в течение 0,5, 1, 2 и 24 ч
КП-Б-0,5/1/2/24	Выдержка ПЭО-образца в растворе бензотриазола в течение 0,5, 1, 2 и 24 ч
КП-П	Обработка ПЭО-образца поливинилиденфторидом (ПВДФ) методом распыления
ГП-Т-24-П	Обработка образца с 1,2,4-триазолом (КП-Т-24) ПВДФ методом распыления
ГП-Б-24-П	Обработка образца с бензотриазолом (КП-Б-24) ПВДФ методом распыления

Схема формирования композиционных и гибридных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 представлена на **рис. 4.1.**

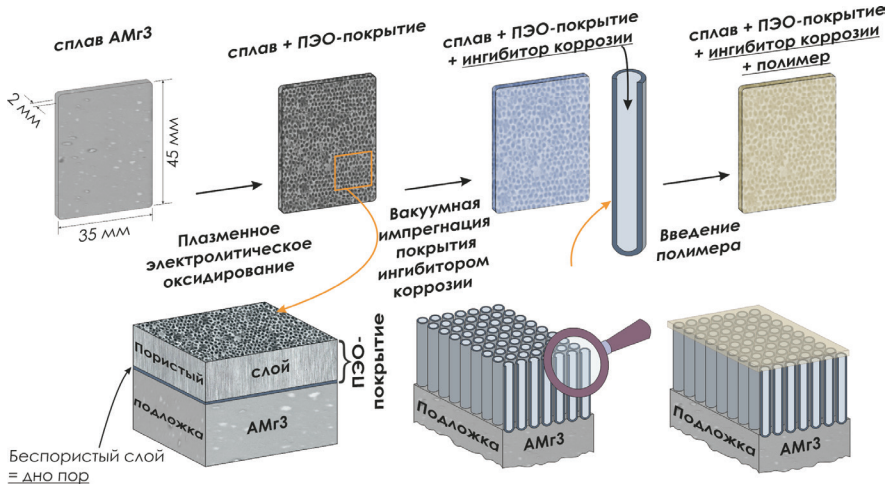


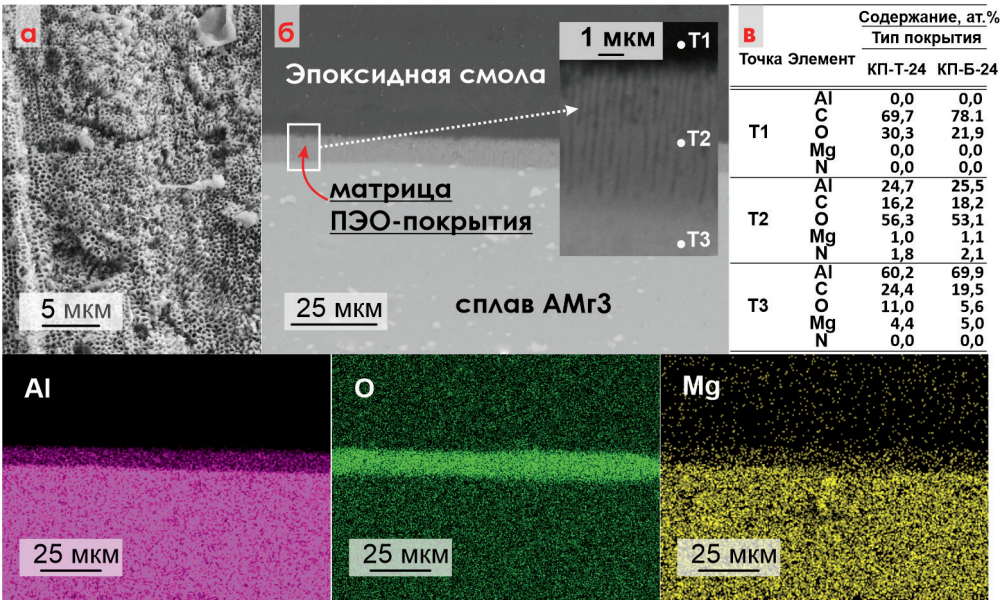
Рис. 4.1. Стадии формирования композиционных и гибридных покрытий

Морфология и химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС анализ. Исследования ПЭО-слоя сканирующей электронной микроскопией и энергодисперсионной спектроскопией проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, Конкорд, США).

Для изучения поперечного сечения покрытий образцы фиксировали эпоксидной смолой (EpoxySet#145-20005, Allied High Tech Products Inc., США). Использовали форму FixiForm (Struers A/S, Баллеруп, Дания) диаметром 30 мм. Образцы шлифовали и полировали на станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) при помощи шлифовальной бумаги (SiC Foil, MD-Largo, Struers A/S, Дания) и полировальных дисков (MD-Mol, MD-Chem, Struers A/S, Ballerup, Дания). Для подготовки поверхности использовали алмазные суспензии (DP-Suspension P, Struers A/S, Копенгаген, Дания) с размером абразива 9–3 мкм совместно с DP-Lubricant Brown.

На **рис. 4.2** представлены данные СЭМ–ЭДС по морфологии и составу базового (рис. 4.2а) и композиционных покрытий (рис. 4.2 б, в). На СЭМ-изображениях поперечного сечения образцов видно, что матрица базового ПЭО-покрытия имеет пористую структуру. Средний диаметр пор варьирует от 200 до 300 нм (рис. 4.2а). Поры ПЭО-слоя имеют упорядоченную самоорганизованную структуру (в отличие от хаотично распределенных пор в структуре ПЭО-покрытия, сформированного на магнии и его сплавах), представленную микротрубками со средней высотой ~10 мкм (рис. 4.2б). Морфоло-



в

Точка	Элемент	Содержание, ат.% Тип покрытия КП-Т-24	КП-Б-24
T1	Al	0,0	0,0
	C	69,7	78.1
	O	30,3	21,9
	Mg	0,0	0,0
	N	0,0	0,0
T2	Al	24,7	25,5
	C	16,2	18,2
	O	56,3	53,1
	Mg	1,0	1,1
	N	1,8	2,1
T3	Al	60,2	69,9
	C	24,4	19,5
	O	11,0	5,6
	Mg	4,4	5,0
	N	0,0	0,0

Рис. 4.2. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и элементного состава базового ПЭО-покрытия (а) и КП-Т-24 (б). Показано распределение элементов в трех точках поперечного сечения образцов КП-Т-24 и КП-Б-24 (в). Стрелкой отмечено место на композиционном покрытии КП-Т-24 (в качестве примера), где были сняты спектры ЭДС

гия ПЭО-покрытий позволяет использовать образовавшиеся поверхностные структуры в качестве микроконтейнеров для дальнейшей пропитки ингибиторами коррозии. Из анализа ЭДС-данных следует, что в состав матрицы ПЭО-покрытия входят алюминий и кислород (рис. 4.2). Также был обнаружен магний, поскольку он является основным легирующим элементом сплава АМг3.

Для подтверждения наличия ингибиторов коррозии в порах композиционных покрытий КП-Б-24 и КП-Т-24 были записаны ЭДС-спектры в трех разных точках (Т1, Т2, Т3) поперечных сечений образцов (Т1 – эпоксидная смола, Т2 – КП-покрытие, Т3 – подложка сплава АМг3). Наличие азота в точке Т2 поперечного сечения образцов с ингибиторсодержащими покрытиями (рис. 4.2в) и отсутствие данного элемента на двух других участках свидетельствуют о загрузке сформированных микроконтейнеров ингибиторами коррозии.

Рентгенофазовый анализ образцов с ПЭО-слоем проводился с помощью дифрактометра SmartLab (Ригаку, Токио, Япония). Для РФА использовали CuK_β-излучение и геометрию Брэгга–Брентано. Спектры получены в диапазоне $2\theta = 4°–90°$ с шагом 0,01°, током генератора 140 мА и напряжением 42 кВ при комнатной температуре.

По результатам РФА в составе образца с ПЭО-покрытием в качестве кристаллических фаз были обнаружены только интерметаллиды алюминия (Al) и алюминия–магния $(Al_{37}Mg_3)_{0,1}$, входящие в состав подложки (**рис. 4.3**). Интерметаллид Al-Mg в составе подложки является результатом легирования алюминия магнием [514]. Можно предположить, что Al- и O-содержащие соединения (вероятно, Al_2O_3), установленные методом ЭДС, находятся в аморфном состоянии. Это предположение поддерживается наличием на спектре широкого гало, зафиксированного при малых углах (до 30°). В результате сильного нагрева и резкого охлаждения образца (продолжительность жизни плазменного разряда 10–200 мкс) вещество на границе раздела подложка/покрытие переходит в аморфное состояние. РФЭС-данные подтверждают данное предположение. Принимая во внимание жесткие условия, реализующиеся в процессе ПЭО (температура и давление в каналах плазменного разряда достигает 104 К и 102 МПа соответственно), нали-

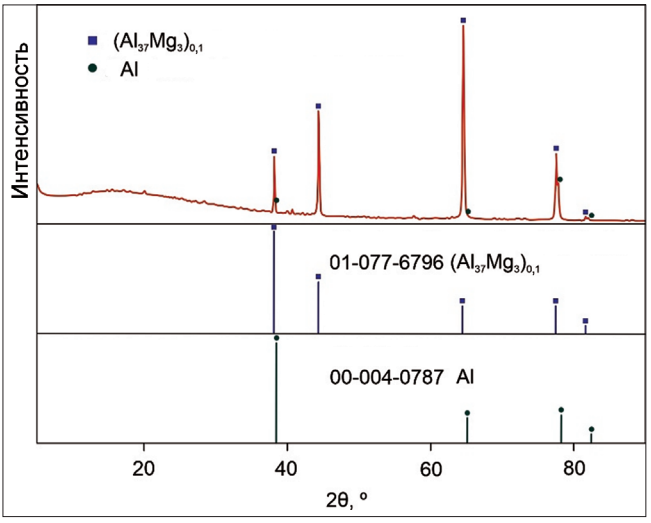


Рис. 4.3. Дифрактограмма образца сплава алюминия с ПЭО-покрытием

чие алюминия в металлической форме и $(Al_{37}Mg_3)_{0,1}$ в составе покрытия (по результатам РФА) невозможно и обусловлено низкой отражательной способностью ПЭО-слоев.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образцов КП-Т-24 и КП-Б-24 была проведена в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа) с помощью спектрометрического комплекса SPECS (SPECS GmbH, Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 при использовании немонохроматического Al*K*α-излучения с энергией 1486,6 эВ. Для калибровки спектров использовали линию алифатического углерода (линия C1s) с энергией связи 285,0 эВ. Поверхность образцов подвергалась травлению Ar^+ в течение 3 мин при энергии 5000 эВ для удаления загрязнений и анализа внутренних слоев сформированного покрытия. Ионное травление привело к уменьшению толщины покрытия на 3–5 нм.

Образец КП-Т-24 (до травления, **рис. 4.4**) содержит значительное количество кислорода, углерода и алюминия (**табл. 4.1**). Спектры Al 2p (при энергии связи 74,4 эВ) и O 1s (при $E_{св}$ = 531,7 эВ) свидетельствуют о присутствии Al_2O_3 в анализируемом слое. Азот как «пиррольного», так и «пиридинового» типа, обнаруженный при энергиях связи 400 и 399 эВ, обусловлен наличием этих форм гетероатома в 1,2,4-триазоле (рис. 4.4; табл. 4.1) и бензотриазоле (**рис. 4.5**; табл. 4.1). После травления доля алюминия заметно увеличивается, а углерода – снижается. Это свидетельствует об удалении примесей и части ингибиторсодержащего слоя.

Таблица 4.1

Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.% в скобках) поверхности образцов с 1,2,4-триазол- и бензотриазолсодержащим покрытием

Элемент	Химическое состояние	КП-Т-24		КП-Б-24	
		до травления	после травления	до травления	после травления
F (1s)	CF_x	689,3 (0,5)	687,8 (0,5)	689,0 (0,4)	687,8 (0,4)
	MF*	685,8 (1,1)	686,1 (1,2)	685,4 (1,2)	686,3 (1,2)
O (1s)	CO_x	533,1 (20,1)	533,0 (21,0)	532,7 (20,9)	533,0 (23,4)
	Al_2O_3	531,7 (17,9)	531,6 (19,4)	531,4 (15,1)	531,7 (19,5)
N (1s)	–NH–	400,4 (1,1)	400,7 (0,8)	400,6 (2,4)	400,4 (1,0)
	=N–	399,1 (0,6)	398,5 (0,6)	399,3 (0,9)	398,3 (0,8)
C (1s)	O–C=O;	288,6 (3,7)	288,9 (2,7)	288,5 (5,7)	288,4 (0,8)
	C–O–C; C–N	286,4 (9,3)	286,4 (5,1)	286,3 (9,7)	286,3 (5,6)
	C–C; C–H	285,0 (24,0)	285,0 (12,5)	285,0 (25,2)	285,0 (10,8)
	MC**	–	283,0 (6,4)	–	283,2 (3,5)
Si (2p)	SiO	102,0 (1,3)	102,0 (1,5)	101,8 (1,0)	101,7 (1,8)
	SiC	100,3 (2,6)	100,5 (3,1)	99,9 (2,2)	100,0 (3,4)
Al (2p)	Al^{3+}	74,4 (17,0)	75,0 (24,1)	74,8 (14,8)	75,0 (27,3)
Mg (2s)	Mg^{2+}	90,0 (0,8)	91,4 (1,1)	89,0 (0,5)	89,5 (0,5)

**Фторид металла.*

***Карбид металла.*

Спектры, полученные для бензотриазолсодержащего образца КП-Б-24 (рис. 4.5; табл. 4.1), сопоставимы со спектрами, наблюдаемыми для образца, пропитанного 1,2,4-триазолом (КП-Т-24). Содержание и состояние соответствующих химических

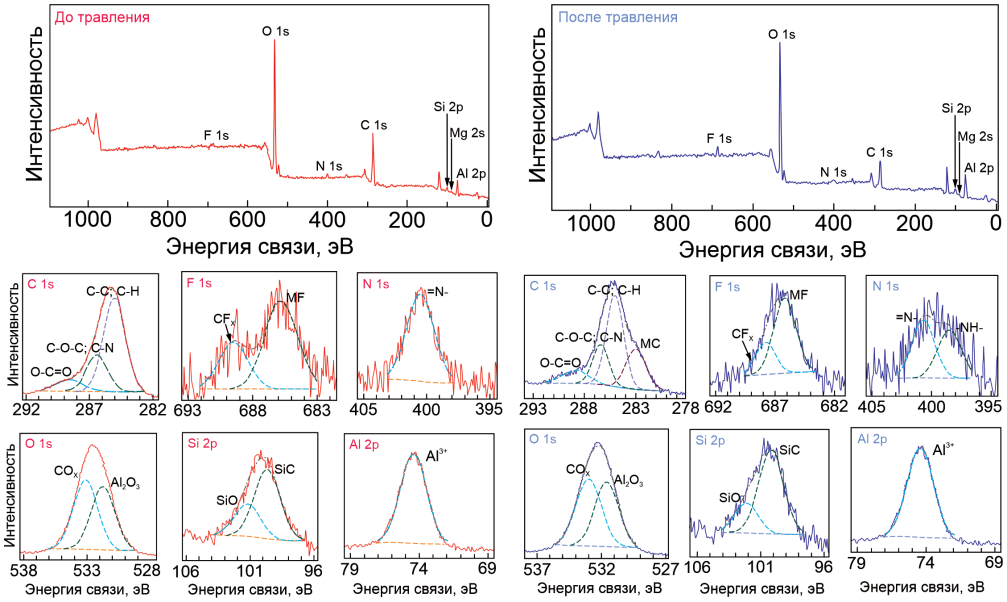


Рис. 4.4. Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения, полученные для образца с композиционным покрытием, содержащим 1,2,4-триазол (0,05 М), до и после травления Ar$^+$

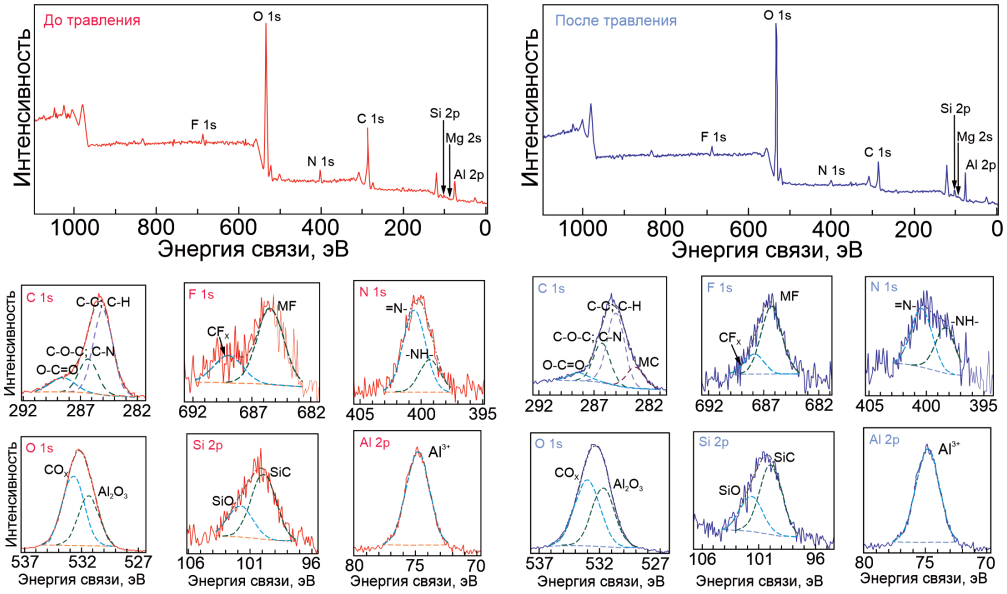


Рис. 4.5. Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения, полученные для образца с композиционным бензотриазолсодержащим покрытием до и после травления Ar$^+$.

элементов различаются незначительно. Сходство C 1s-спектров 1,2,4-триазол- и бензотриазолсодержащих образцов свидетельствует о схожем вкладе ингибитора в состав анализируемого поверхностного слоя (толщиной около 3–5 нм). При этом структура ПЭО-покрытия состоит преимущественно из Al_2O_3. РФЭС-анализ установил также в составе покрытия такие состояния химических элементов, как: CF_x, CO_x, MF*, MC*, SiO, SiC, Mg^{2+} (M – металл), что указывает на образование различных веществ в результате ПЭО-процесса. Mg и Si являются легирующими элементами АМг3, тогда как C, O и F связаны с составом электролита. Наличие связи C–N в C 1s-спектрах также подтверждает импрегнацию покрытия ингибиторами азольной группы.

Методом *конфокальной рамановской микроспектроскопии* определен химический состав образцов КП-Т-24 и КП-Б-24. Этот метод в режиме сканирования исследуемого участка поверхности также позволяет на микроуровне определить распределение одного из компонентов, входящих в состав защитного слоя. Спектры комбинационного рассеяния снимали в диапазоне от 200 до 1300 $см^{-1}$ (для образца КП-Б-24) и от 800 до 1600 $см^{-1}$ (для образца КП-Т-24) с помощью конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Ульм, Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры записывались при использовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 30 мВт в течение 10 мин (накоплено 60 спектров). Распределение бензотриазола и 1,2,4-триазола по поверхности ПЭО-слоя представлено в виде 2D-карт интенсивности. Карты построены в результате сканирования выбранной зоны покрытия размером 25 × 25 мкм, содержащей 50 × 50 спектров. Время интегрирования при снятии спектра составляло 1 с.

Для подтверждения внедрения бензотриазола и 1,2,4-триазола в структуру ПЭО-покрытия были получены изображения исследуемого участка образца и карты распределения ингибиторов. Были сняты спектры комбинационного рассеяния порошков бензотриазола и 1,2,4-триазола, а также участков поверхности, соответствующих зонам с высокой и низкой концентрацией ингибитора в покрытии.

Спектр порошка бензотриазола содержит полосы, характерные для этого ингибитора (**рис. 4.6**). Зафиксирован интенсивный характеристический пик при 782 $см^{-1}$, отвечающий за так называемые «дышащие» колебания связей C=C бензольного кольца. Пики при 1006 и 1022 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей (вызванными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также δ(CH)) [410,411]. Пики при 1095 и 1126 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям δ(NH) и δ(CH) соответственно. Узкий пик при 1209 $см^{-1}$ отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний ν(N–N–N) и деформационных колебаний δ(NH). Пик при 632 $см^{-1}$ описывает крутильные колебания связей триазольного цикла [410–412].

Спектр порошка 1,2,4-триазола отражает наличие полос, характерных для этого ингибитора (**рис. 4.7**). Сильный характеристический пик зарегистрирован при 1260 $см^{-1}$, он отвечает за валентные колебания двойной связи N=N триазольного кольца ν(N=N) [515]. Пик средней интенсивности при 1065 $см^{-1}$ отвечает за комбинацию деформационных колебаний δ(NH) и δ(CH) [515,516]. Пик при 1302 $см^{-1}$ связан с плоскостными деформационными колебаниями связей δ(CH) [515,517]. Сильный пик при 1148 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям одинарной связи N–N триазольного цикла ν(N–N) [516], возникающим в ходе таутомерных превращений. Пики при 1184 и 961 $см^{-1}$ относятся к плоскостным деформационным колебаниям δ(NNH) и δ(NCN) соответственно

[515,518,519]. Пик при 1361 см$^{-1}$ описывает растяжение связей 1,2,4-триазольного цикла [517], а пик при 979 см$^{-1}$ – плоскостные деформационные колебания данного цикла [515]. Линия при 1380 см$^{-1}$ связана с валентными колебаниями ν(C–N) [515,518].

Для установления интенсивности распределения бензотриазола и 1,2,4-триазола по поверхности образцов с покрытиями были построены с помощью фильтра 2D-карты в спектральном диапазоне, соответствующем наиболее интенсивным характеристическим пикам, а именно 750–810 см$^{-1}$ для бензотриазола («дышащие» колебания связей C=C бензольного кольца при 790 см$^{-1}$) и 1230–1290 см$^{-1}$ для 1,2,4-триазола (валентные колебания двойной связи N=N триазольного кольца ν(N=N)). Оптическое изображение исследуемых участков покрытия и 2D-карты для бензотриазола и 1,2,4-триазола (рис. 4.6 и 4.7) свидетельствуют о распределении бензотриазола и 1,2,4-триазола по поверхности покрытия. Площадь светлых зон (участков с высокой концентрацией бензотриазола и 1,2,4-триазола) значительно превышает площадь темных участков. Мень-

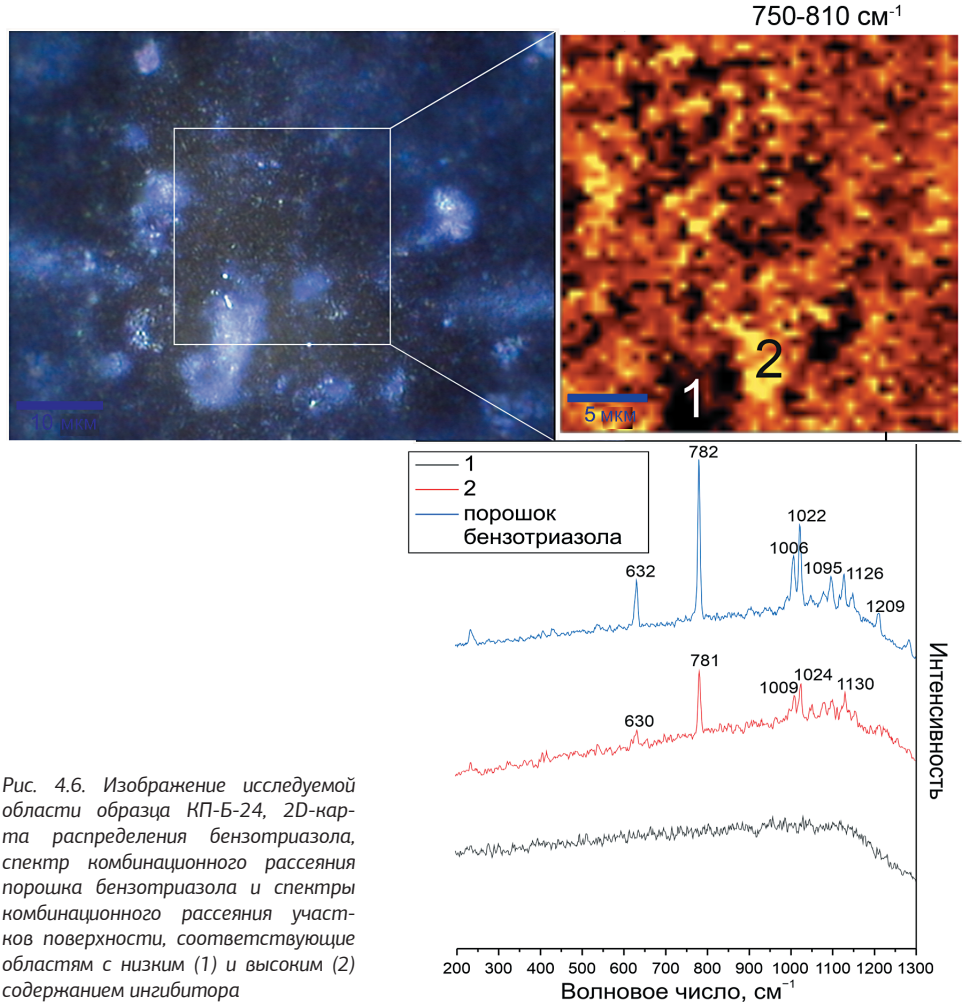


Рис. 4.6. Изображение исследуемой области образца КП-Б-24, 2D-карта распределения бензотриазола, спектр комбинационного рассеяния порошка бензотриазола и спектры комбинационного рассеяния участков поверхности, соответствующие областям с низким (1) и высоким (2) содержанием ингибитора

шая концентрация ингибитора, зафиксированная в темных областях, может быть связана со сложной морфологией покрытия и осаждением большей части ингибитора в порах защитного слоя.

В спектре КП-Б-24 четко видны полосы 630, 781, 1009, 1024 и 1130 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям связей в бензотриазоле (рис. 4.6). В спектре КП-Т-24 наблюдаются полосы 929, 956, 1052, 1138, 1260, 1291, 1320 и 1364 см$^{-1}$, связанные с колебаниями связи в молекуле 1,2,4-триазола. Незначительный сдвиг пиков относительно чистого вещества, вероятно, обусловлен взаимодействием 1,2,4-триазола и веществ, входящих в состав ПЭО-слоя (рис. 4.7).

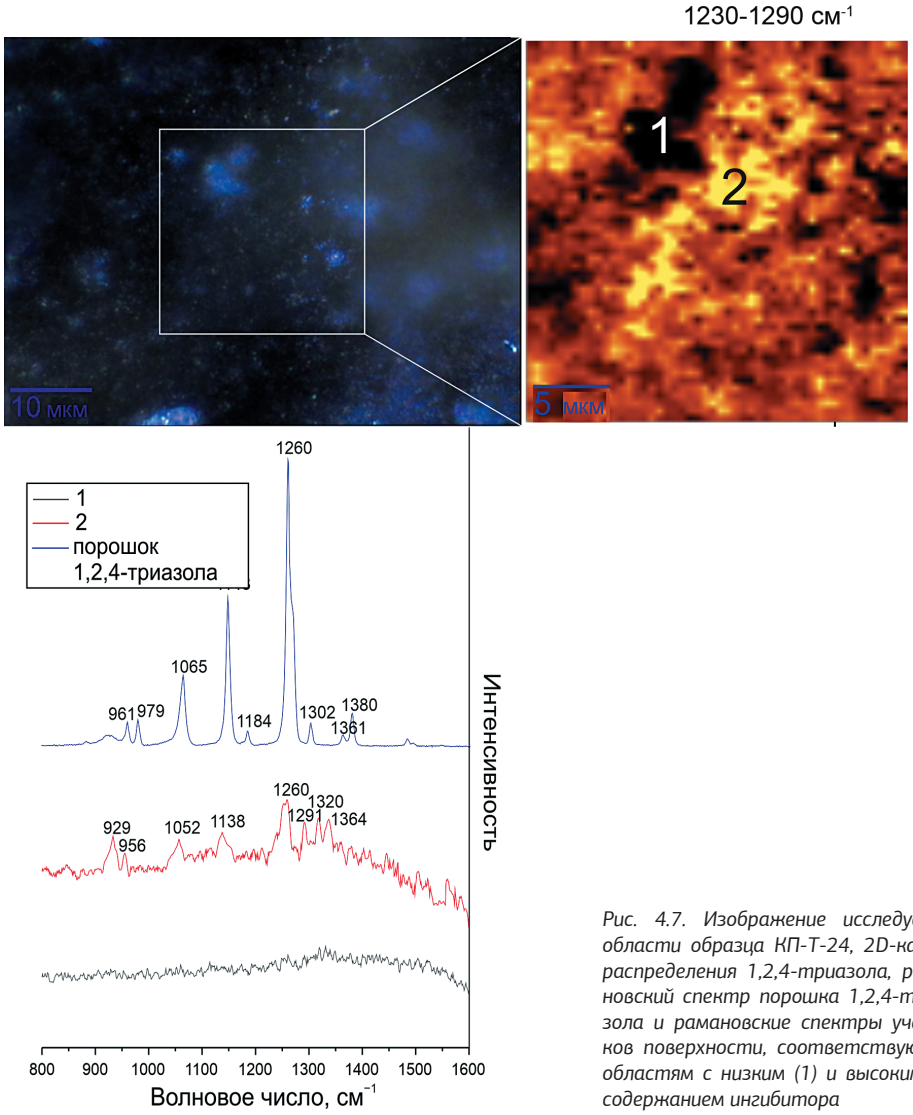


Рис. 4.7. Изображение исследуемой области образца КП-Т-24, 2D-карта распределения 1,2,4-триазола, рамановский спектр порошка 1,2,4-триазола и рамановские спектры участков поверхности, соответствующих областям с низким (1) и высоким (2) содержанием ингибитора

Антикоррозионные свойства покрытий

Уровень защитных свойств сформированных покрытий оценивали методом *электрохимической импедансной спектроскопии* (EIS). Исследования проводились с использованием системы 12558WB (Solartron Analytical, Великобритания), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотных характеристик FRA 1255B. Для измерений была использована трехэлектродная ячейка Model K0235 Flat (PAR, Ок-Ридж, Теннесси, США), включающая электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl) (потенциал относительно стандартного водородного электрода равен 0,197 В) и противоэлектрод – платинированную ниобиевую сетку. Электролитом служил 3,5 масс.% раствор хлорида натрия. Площадь образца в электролите составляла 1 см^2. Перед EIS-измерениями образец выдерживали в электролите в течение 60 мин для стабилизации потенциала электрода. Импедансные спектры регистрировались в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Измерения EIS проводились в течение 24 ч выдержки образца в электролите. Спектры записывались каждые 2 ч.

На **рис. 4.8** представлены импедансные спектры (диаграммы Найквиста и Боде), отражающие коррозионное поведение сформированных поверхностных слоев после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl. EIS-спектры получены для образцов, выдержанных разное время в растворе с ингибитором: КП-Т-0,5/1/2/24 и КП-Б-0,5/1/2/24. Для сравнения представлен спектр образца с базовым ПЭО-слоем.

Изменение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1Гц}$, измеренного на низкой частоте, в течение всего времени выдержки (24 ч) образцов с разными типами КП в растворе хлорида натрия, представлено на **рис. 4.9**.

Данные EIS обнаруживают рост значений модуля импеданса $|Z|$ во всем диапазоне частот с увеличением времени импрегнирования микротрубок ПЭО-покрытия (пористой части защитного слоя) ингибиторами коррозии азольной группы до 24 ч (рис. 4.8). Наилучшие антикоррозионные свойства наблюдаются у образца КП-Т-24, для которого значение модуля импеданса, измеренное на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1Гц} = 4,7\cdot\times10^6$ Ом·см^2), увеличивается в 36 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием ($||Z|_{f=0,1Гц} = 1,3\cdot\times10^5$ Ом·см^2) (рис. 4.8а, 4.9а; **табл. 4.2**). Пропитка ПЭО-покрытия бензотриазолом также положительно влияет на уровень антикоррозионной защиты полученных поверхностных слоев. Наилучшие защитные свойства среди бензотриазолсодержащих КП установлены для образца КП-Б-24 (рис. 4.8б, 4.9б; табл. 4.2). Значение модуля импеданса, измеренное на низкой частоте, для этого типа покрытия более чем в 20 раз превышает величину данного параметра для базового ПЭО-покрытия ($2,7\cdot\times10^6$ Ом·см^2 против $1,3\cdot\times10^5$ Ом·см^2). Повышение антикоррозионных свойств образцов после формирования азолсодержащего композиционного покрытия подтверждается также значительным увеличением диаметра полуокружности на диаграмме Найквиста (рис. 4.8 а1, б1).

Исследование коррозионного поведения 1,2,4-триазол- и бензотриазолсодержащих покрытий, проведенное методом EIS (рис. 4.9), показало, что оптимальным и достаточным временем импрегнирования микротрубок ПЭО-покрытия для наиболее полного заполнения ингибитором коррозии является 24 ч. Высокий уровень защитных свойств образцов с композиционными покрытиями КП-Т-24 и КП-Б-24 сохраняется в течение 24 ч выдержки в 3,5% растворе по сравнению с другими типами покрытий (рис. 4.9). Пропитка в течение 0,5, 1 и 2 ч образца с ПЭО-покрытием раствором ингибитора также

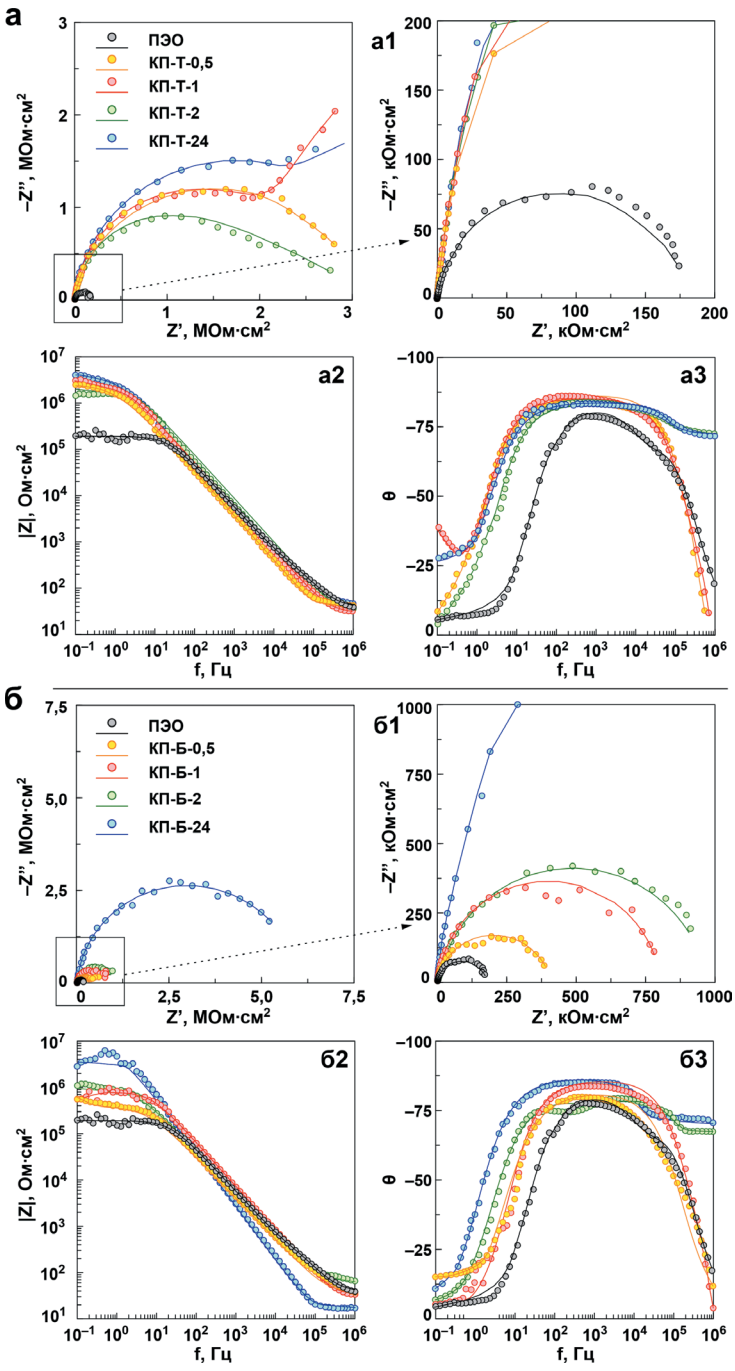


Рис. 4.8. Диаграммы Найквиста (а1, б1) и Боде (а2, б2), (а3, б3) для образцов с 1,2,4-триазол- (а) и бензотриазолсодержащими покрытиями (б) после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

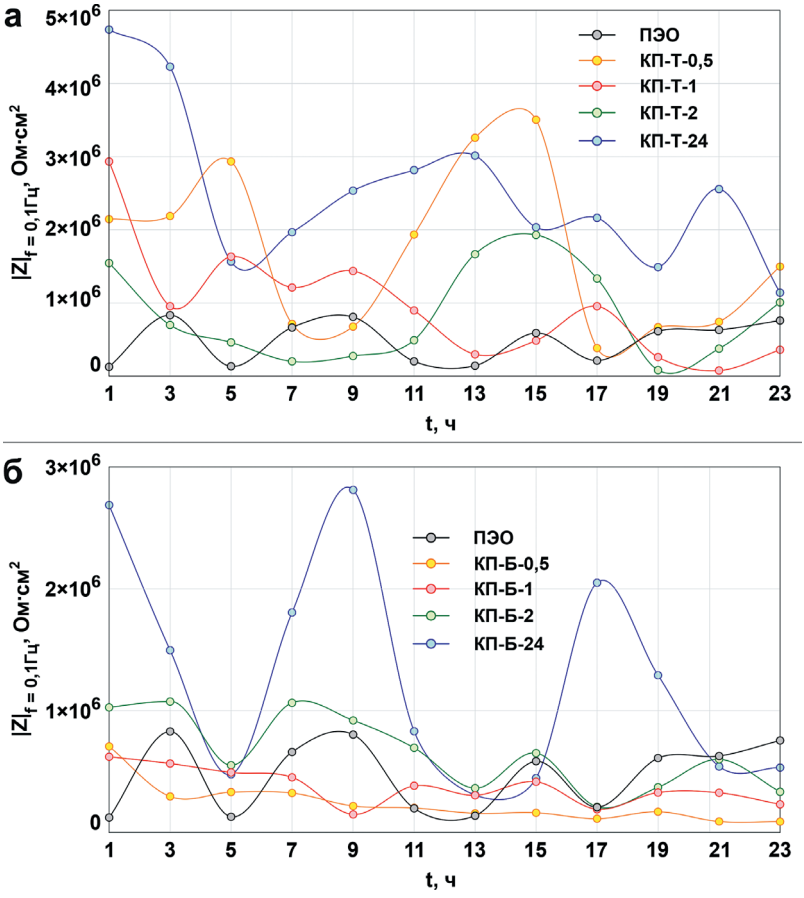


Рис. 4.9. Изменение значений $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образцов с покрытиями, содержащими 1,2,4-триазол (а) и бензотриазол (б), в течение 24 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

приводит к повышению коррозионной стойкости по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Вероятно, это связано с образованием азолсодержащих комплексных соединений с материалом подложки и ПЭО-слоем.

Данные, представленные на рис. 4.9, свидетельствуют о том, что изменение значений $|Z|_{f=0,1Гц}$ во времени выдержки образцов с различными поверхностными слоями в 3,5% NaCl имеет волнообразный характер. Для ПЭО-покрытия такое поведение объясняется возможной частичной деградацией образовавшегося оксидного слоя и формированием продуктов коррозии. Для композиционных покрытий, содержащих ингибитор, рост и снижение значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, могут указывать на свойства самовосстановления защитных слоев. Подобный волнообразный тренд изменения $|Z|_{f=0,1Гц}$ ранее был отмечен в данной монографии для ингибиторсодержащих покрытий, сформированных на магниевых сплавах (например, для стеарат- и церийсодержащих композиционных и гибридных покрытий на сплаве МА8: КП-СВЭ, ГП-1СП, ГП-2СП, КП-НЦ01, ГП-НЦ01), и был отнесен к эффекту самовосстановления.

Таблица 4.2

Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов алюминиевого сплава АМг3 с базовым и композиционными защитными покрытиями

Образец	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2	$Z\|_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n		
ПЭО	$4{,}8\cdot10^{-8}$	0,91	$1{,}1\cdot10^{3}$	$1{,}6\cdot10^{-8}$	0,93	$1{,}7\cdot10^{5}$	$1{,}3\cdot10^{5}$
КП-Т-0,5	$4{,}2\cdot10^{-8}$	0,96	$8{,}8\cdot10^{5}$	$7{,}9\cdot10^{-8}$	0,63	$2{,}3\cdot10^{6}$	$2{,}1\cdot10^{6}$
КП-Т-1	$4{,}6\cdot10^{-8}$	0,95	$2{,}5\cdot10^{6}$	$5{,}8\cdot10^{-7}$	0,97	$6{,}3\cdot10^{6}$	$2{,}9\cdot10^{6}$
КП-Т-2	$4{,}1\cdot10^{-8}$	0,94	$2{,}7\cdot10^{6}$	$7{,}0\cdot10^{-7}$	0,98	$6{,}2\cdot10^{6}$	$1{,}5\cdot10^{6}$
КП-Т-24	$4{,}1\cdot10^{-8}$	0,94	$2{,}9\cdot10^{6}$	$1{,}5\cdot10^{-7}$	0,31	$8{,}0\cdot10^{6}$	$4{,}7\cdot10^{6}$
КП-Б-0,5	$9{,}4\cdot10^{-8}$	0,90	$1{,}9\cdot10^{5}$	$1{,}2\cdot10^{-7}$	0,57	$2{,}0\cdot10^{5}$	$7{,}1\cdot10^{5}$
КП-Б-1	$1{,}1\cdot10^{-7}$	0,88	$2{,}1\cdot10^{4}$	$1{,}0\cdot10^{-8}$	0,87	$4{,}4\cdot10^{5}$	$5{,}7\cdot10^{5}$
КП-Б-2	$7{,}3\cdot10^{-8}$	0,89	$3{,}6\cdot10^{5}$	$2{,}4\cdot10^{-8}$	0,94	$6{,}3\cdot10^{5}$	$1{,}1\cdot10^{6}$
КП-Б-24	$2{,}8\cdot10^{-8}$	0,95	$4{,}0\cdot10^{6}$	$8{,}7\cdot10^{-8}$	0,26	$2{,}1\cdot10^{6}$	$2{,}7\cdot10^{6}$

Диаграммы Боде для ПЭО и всех типов композиционных азолсодержащих покрытий характеризуются наличием двух временных констант (рис. 4.8 а2, б2). Следовательно, аппроксимация импедансных спектров проводилась с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельными *R*–*CPE*-цепочками (**рис. 4.10а**; табл. 4.2). Применение элемента постоянного сдвига фазы (*CPE*) вместо *C* (идеальной емкости) является следствием неоднородности покрытий. R_1–CPE_1 характеризует резистивную составляющую (R_1) внешней (пористой) части ПЭО-слоя или покрытия, обработанного ингибитором, а также геометрическую емкость (CPE_1) всего поверхностного слоя. Элементы R_2 и CPE_2 описывают резистивную и емкостную составляющие внутреннего (беспористого) подслоя покрытия, включающего ингибитор, осажденный на дне пор.

Следует отметить, что образцы с 1,2,4-триазолсодержащими композиционными покрытиями показали большие значения R_1+R_2 и $|Z|_{f=0,1Гц}$, чем бензотриазолсодержащие

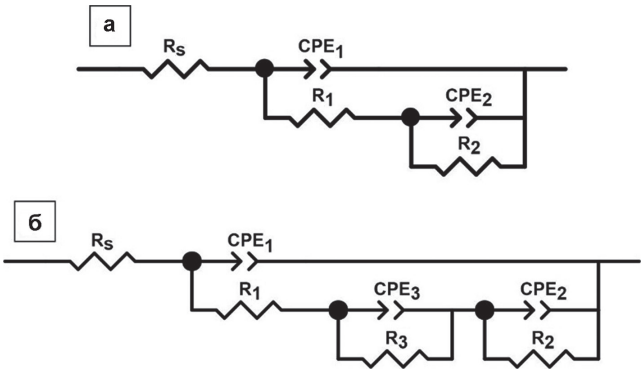


Рис. 4.10. Эквивалентные электрические схемы, используемые для моделирования импедансных спектров ПЭО-, композиционных (а) и гибридных покрытий (б)

защитные слои, сформированные при соответствующей продолжительности импрегнации (табл. 4.2). Можно предположить, что это связано с размером молекул. Бензольная часть молекулы бензотриазола может экранировать его реакционные центры и создавать стерические затруднения, приводящие к уменьшению количества адсорбированных молекул. А меньший размер молекулы 1,2,4-триазола позволяет адсорбировать большее количество молекул и способствует повышению защитных свойств композиционных покрытий.

Для улучшения защитных свойств образцов, а также продления эффекта самовосстановления образцы с композиционными ингибиторсодержащими покрытиями, обладающими лучшими антикоррозионными свойствами (КП-Т-24, КП-Б-24), были обработаны полимером ПВДФ. Затем полученные гибридные образцы ГП-Т-24-П и ГП-Б-24-П были исследованы методом EIS (**рис. 4.11**).

Импедансные спектры, представленные на рис. 4.11 в виде диаграмм Найквиста и Боде, отражают коррозионное поведение сформированных поверхностных слоев

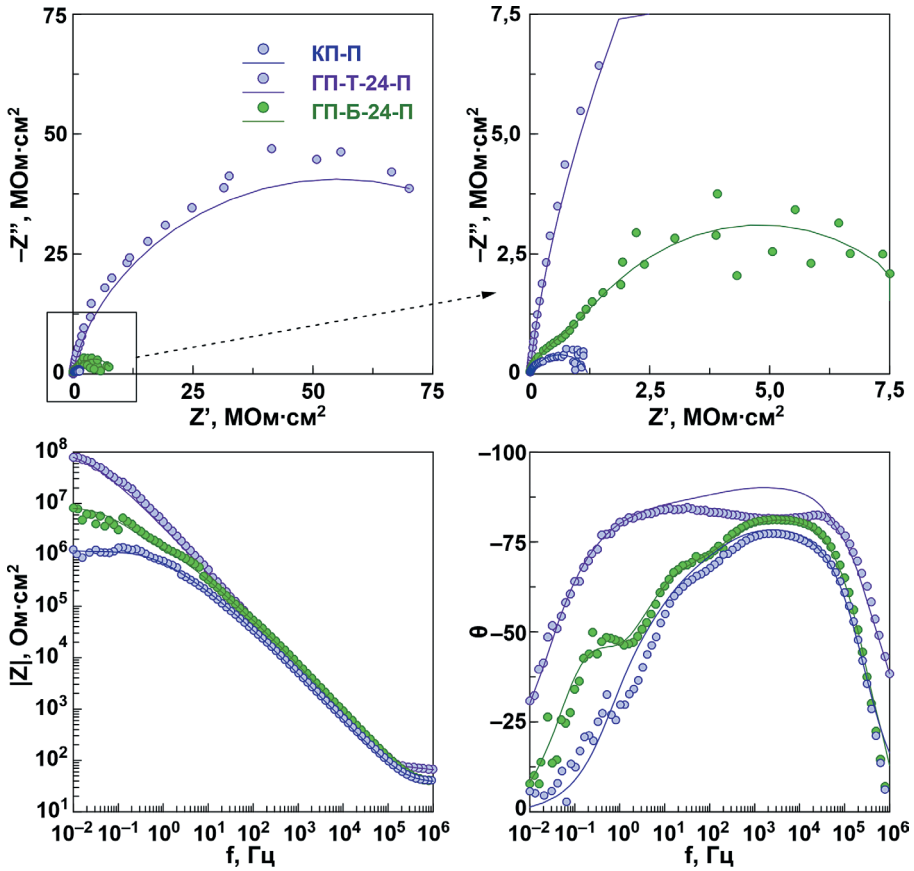


Рис. 4.11. Диаграммы Найквиста и Боде для композиционного покрытия без ингибитора и двух типов гибридных покрытий после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

гибридных покрытий после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl. Значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образца ГП-Т-24-П ($2,7 \cdot 10^7$ Ом·см^2) увеличивалось более чем на 2 порядка по сравнению с базовым ПЭО-слоем ($1,3 \cdot 10^5$ Ом·см^2), более чем на порядок по сравнению с образцом КП-П ($1,0 \cdot 10^6$ Ом·см^2) и в 6 раз по сравнению с КП-Т-24 ($4,7 \cdot 10^6$ Ом·см^2). Для образца ГП-Б-24-П значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ ($4,8 \cdot 10^6$ Ом·см^2) в 37, 5 и 2 раза выше, чем для образцов с ПЭО-покрытием, КП-П и КП-Б-24 ($2,7 \cdot 10^6$ Ом·см^2) соответственно (рис. 4.11; **табл. 4.2, 4.3**). Самые высокие антикоррозионные свойства, как видим, у образца ГП-Т-24-П.

Спектры на диаграмме Боде для образцов КП-П, ГП-Т-24-П и ГП-Б-24-П характеризуются наличием трех временных констант. Поэтому аппроксимацию полученных спектров осуществляли с помощью эквивалентной электрической схемы с тремя последовательно-параллельными цепочками *R–CPE* (рис. 4.10б; табл. 4.3). Для указанных трех типов покрытий R_1 характеризует коррозионную стойкость верхнего полимерсодержащего слоя, сформированного на поверхности и пористой части покрытия и способствующего частичной герметизации микроконтейнеров с ингибитором; CPE_1 учитывает емкостную составляющую всего композиционного покрытия. Элементы R_2–CPE_2 отвечают за внутренний (беспористый) подслой ПЭО-покрытия, а R_3–CPE_3 используются для описания пористой части ПЭО-слоя, пропитанной бензотриазолом или 1,2,4-триазолом. Изменение параметра R_1, R_2 и R_3 (сопротивление верхнего слоя, внутреннего слоя и пористой части гибридного покрытия соответственно) также свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости образца с гибридным 1,2,4-триазолсодержащим покрытием по сравнению с образцом ГП-Б-24-П.

Таблица 4.3

Расчетные параметры элементов ЭЭС для исследуемых электрохимическими методами образцов алюминиевого сплава АМг3

Образец	CPE_1		R_1, Ом·см^2	CPE_2		R_2, Ом·см^2	CPE_3		R_3, Ом·см^2	$\|Z\|_{f=0,1Гц}$, Ом·см^2
	Q_1, См·см$^{-2}$·с^n	n		Q_2, См·см$^{-2}$·с^n	n		Q_3, См·см$^{-2}$·с^n	n		
ГП-Т-24-П	$2,9 \cdot 10^{-8}$	0,97	$5,1 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	0,71	$7,9 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	0,62	$3,4 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$
ГП-Б-24-П	$3,8 \cdot 10^{-8}$	0,94	$1,2 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,83	$7,5 \cdot 10^6$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	0,70	$1,2 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^6$
КП-П	$7,7 \cdot 10^{-8}$	0,89	$1,0 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,68	$2,7 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,74	$8,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$

Защитные свойства сформированных поверхностных слоев сопоставимы с результатами, полученными различными научными группами, которые занимаются формированием базовых и модифицированных ПЭО-покрытий на сплавах алюминия. Согласно анализу литературных данных, значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$ или $|Z|_{f=0,01Гц}$), а также поляризационное сопротивление для образцов с защитными покрытиями, представленные в работах [473,474,482–484,487,489], варьируют в диапазоне от 10^3 до 10^7 Ом·см^2. Эти параметры указывают на высокую коррозионную стойкость гибридных покрытий, сформированных и исследованных в нашей работе. Следует отметить, что защитные покрытия, полученные коллективом авторов данной книги, за счет импрегнирования ингибитором могут обеспечить активную защиту от коррозии обрабатываемого алюминиевого сплава.

Прецизионная оценка электрохимической активности образцов с покрытиями. Коррозионное поведение исследованных образцов на микроуровне оценивалось с помощью локальных сканирующих электрохимических методов. Методом SVET (сканирующий вибрирующий электрод) фиксировались изменения локальной плотности тока, возникающие из-за разницы гальвани-потенциалов в микрогальванических ячейках, образующихся в результате неоднородности фазового состава материала. Методом SIET (сканирующий ионоселективный электрод) определялось локальное изменение концентрации ионов (H^+, Cl^-, Mg^{2+}, Na^+ и др.) в растворе вблизи поверхности образца.

SVET-измерения проводились с использованием вибрирующего Pt-Ir электрода. Платиновая чернь наносилась на сферический кончик электрода диаметром 10 мкм. Вибрации зонда осуществлялись по осям *x* и *z* относительно исследуемой поверхности с частотой 128 Гц (*x*) и 325 Гц (*z*). Амплитуда составляла 25 мкм. Для расчета плотности тока коррозии учитывалась только вертикальная ось вибрации (ось *z*).

SIET-измерения проводили с использованием микроэлектрода, состоящего из стеклянного капилляра (наружный диаметр 1,5 мм, диаметр конического кончика 2,0 ± 0,5 мкм) и серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра (Ag)/AgCl), в качестве внутреннего электрода сравнения. Кончик капилляра был заполнен водородселективной (H^+) мембраной Hydrogen ionophore II–cocktail A от Selectophore, США (длина колонки 60–70 мкм), а остальная часть пространства капилляра была заполнена внутренним буферным раствором (0,01 М KH_2PO_4 в 0,1 М KCl). Сканирующий ионоселективный электрод располагался на расстоянии 40 ± 5 мкм от поверхности образца. Его положение относительно сканирующего вибрирующего зонда описывалось координатами 40, 20 и 40 мкм по осям *x*, *y* и *z* соответственно. Дрейф потенциала во время теста измеряли с помощью pH-метра Sentron-SI с электродом MiniFET (pH-электрод, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды). Помимо установленных SVET/SIET-микроэлектродов в состав системы входит внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения.

Эксперименты проводились в 0,05 М растворе NaCl из-за лучшего соотношения сигнал/шум. Калибровку SIET-электрода осуществляли по уравнению Нернста с использованием буферных растворов. Угол наклона нернстовской зависимости составлял 57 ± 0,6 мВ·pH^{-1}. Локальные электрохимические измерения контролировались с помощью программного обеспечения ASET 2.0 (ScienceWares, США). Для измерения потенциала использовался предусилитель с входным сопротивлением 1 ПОм.

Для изучения влияния ингибитора на процесс коррозии были проведены квазиодновременные SVET/SIET-измерения образцов с ПЭО-слоем, КП-Б-24 и КП-Т-24. На **рисунках 4.12а и 4.13** представлены карты локального распределения плотности тока и pH по сканируемой площади исследуемых образцов через 1 ч и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Сканируемая область выделяется на рисунках рамкой.

По SVET/SIET-данным, коррозионный процесс образца с ПЭО-покрытием развивается в течение первого часа выдержки в агрессивной среде (рис. 4.12а и 4.13). Образование анодных зон (желтые и красные области, представленные на картах) с более высокими значениями анодного тока и меньшими значениями pH связано с реакциями растворения и гидролиза алюминия, характерными для коррозии этого материала [125].

Дальнейшее воздействие агрессивной среды характеризуется увеличением как локальной плотности тока, так и значений pH (рис. 4.12 и 4.13, 24 ч). Это объясняется воз-

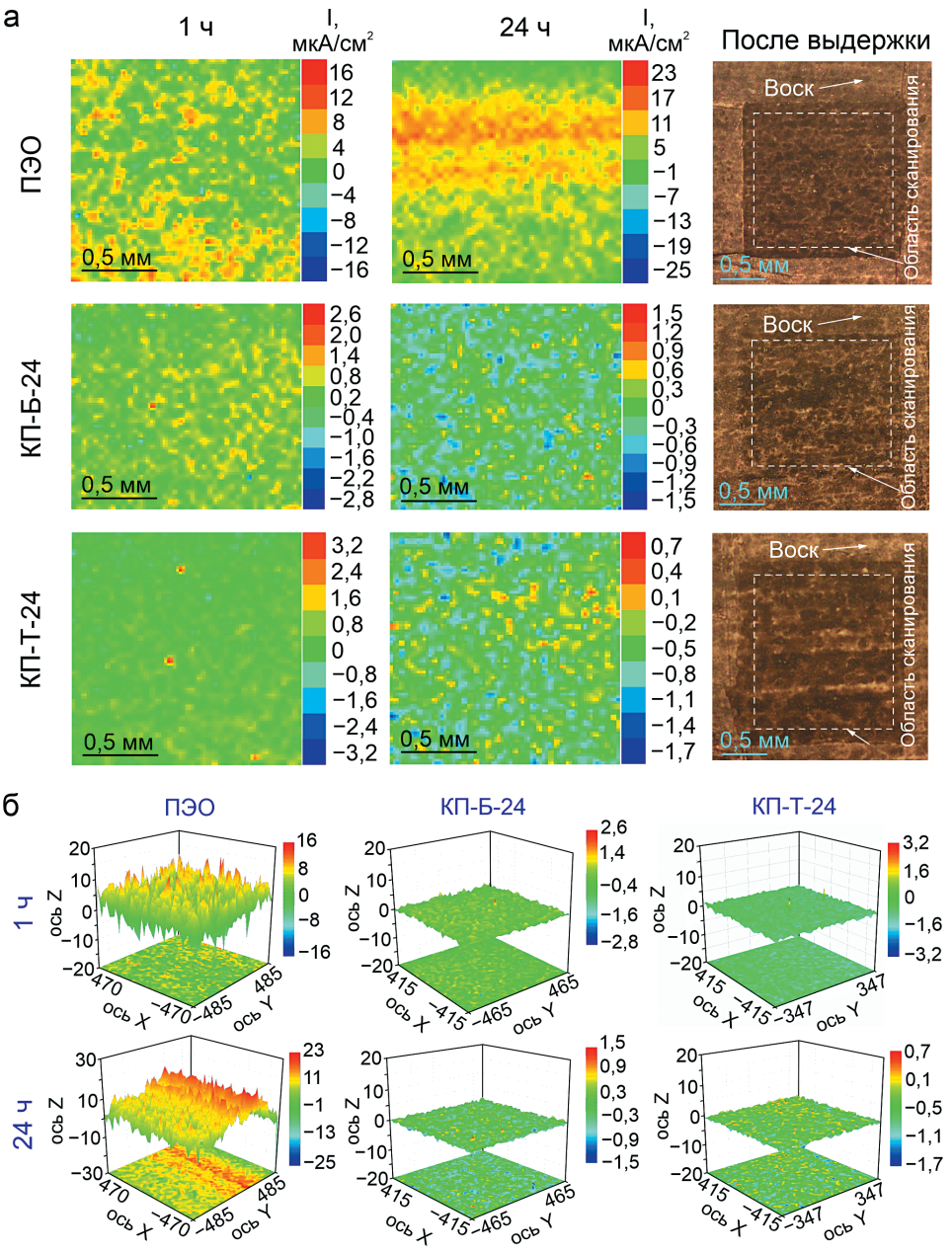


Рис. 4.12. (а) SVET-карты (цветная шкала отображает локальную плотность тока в мкА/см²) и оптические изображения сканированных участков образцов с разными типами покрытий. (б) 3D-карты интенсивности локальной электрохимической активности образцов, представленные в едином масштабе

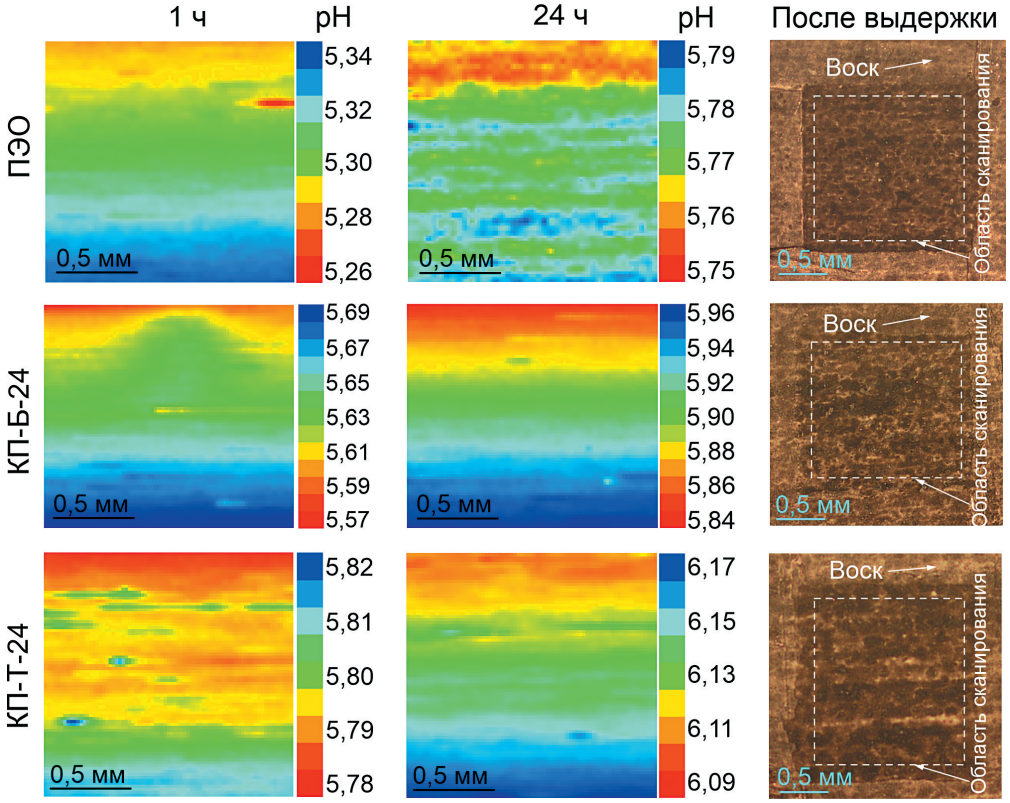


Рис. 4.13. SIET-карты распределения pH и оптические изображения сканированных участков образцов с разными типами покрытий

можной частичной деградацией защитного слоя с последующим растворением магния, присутствующего в составе подложки. Поскольку магний является очень активным металлом и процесс его коррозии сопровождается интенсивным повышением водородного показателя [24,520], его присутствие в составе сплава оказывает существенное влияние на коррозионную картину при увеличении времени выдержки [100,521] (рис. 4.13).

Пропитка микроконтейнеров ПЭО-слоя ингибиторами коррозии 1,2,4-триазолом и бензотриазолом существенно снижает уровень электрохимической активности исследуемых образцов. Стабилизация коррозионного поведения выражается меньшими значениями локальной плотности тока для образцов КП-Б-24 и КП-Т-24, а также более высокими локальными значениями pH (по сравнению с базовым ПЭО-слоем) после 24 ч выдержки в растворе хлорида натрия (рис. 4.12 и 4.13). Полученный результат является следствием эффекта самовосстановления сформированных композиционных покрытий. Менее интенсивное снижение значения pH по сравнению с образцом, не содержащим ингибитора, и приближение показателя к нейтральному исходному значению свидетельствует о низкой интенсивности коррозионного процесса образцов с композиционным покрытием (рис. 4.12 и 4.13). Следует отметить, что для образца КП-Т-24 после 24 ч выдержки значения pH сместились ближе к значениям, характерным для 0,05 М

раствора NaCl (около pH = 7,0). На рис. 4.12б представлены 3D-карты распределения плотности тока по поверхности образца. Карты показаны в одном масштабе для более удобного сравнения уровня защитных свойств образцов с покрытиями. Эти результаты наглядно демонстрируют более высокую коррозионную стойкость КП-Б-24 и КП-Т-24 по сравнению с базовым ПЭО-слоем. На основании комплексного анализа представленных данных можно сделать вывод, что образцы КП-Т-24 демонстрируют лучшие антикоррозионные свойства среди всех исследованных поверхностных слоев. SVET/SIET-результаты согласуются с данными, полученными методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Адгезионные свойства поверхностных слоев

Адгезию ингибиторсодержащего ПЭО-покрытия, обработанного ПВДФ, изучали с помощью скретч-теста. Измерения проводили с помощью прибора Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария) с использованием алмазного индентора Rockwell. Нагрузку увеличивали от 1 до 100 Н со скоростью 12 Н/мин. Длина дорожки составляла около 5 мм.

Анализ оптического изображения и данных акустической эмиссии (**рис. 4.14**) показал, что индентор процарапал образец ГП-Т-24-П при нагрузке $L_{C3} = 83 \pm 3$ Н (L_{C3} – нагрузка, при которой покрытие стирается до металлической подложки). Первые признаки разрушения защитного слоя наблюдаются при $L_{C2} = 77 \pm 3$ Н (рис. 4.14). Эти результаты свидетельствуют о высоких механических характеристиках и адгезии гибридного покрытия, содержащего ингибитор коррозии и полимер.

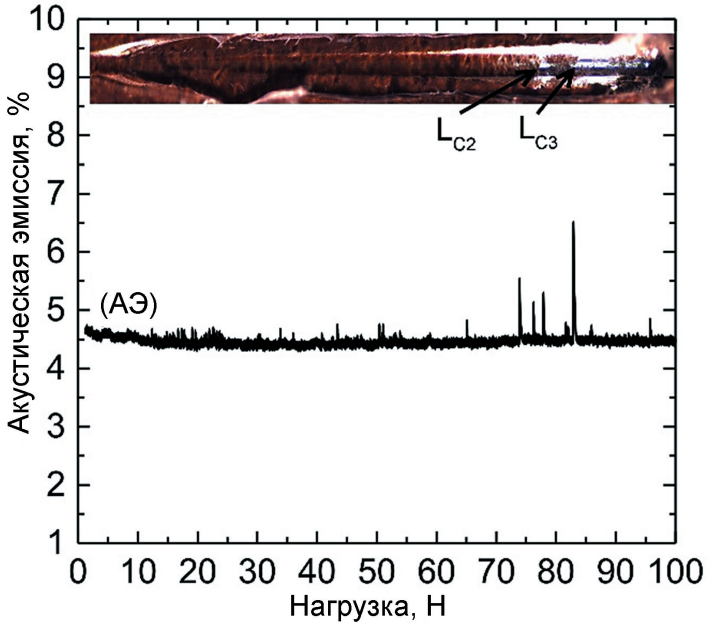


Рис. 4.14. Фотография образца ГП-Т-24-П после скретч-теста и зависимость акустической эмиссии от приложенной нагрузки

4.1.2 Механизм ингибирования коррозии сплава алюминия с триазолсодержащим покрытием

Механизм ингибирования коррозии алюминиевого сплава АМг3 в агрессивной хлоридсодержащей среде представлен на схеме (рис. 4.15). В качестве примера ингибитора коррозии, введенного в поры ПЭО-покрытия, использовался бензотриазол. Предположительно, ингибирование коррозии алюминия азолами, входящими в состав ПЭО-покрытия, включает следующие стадии:

1. Активная физическая адсорбция триазолов на поверхности ПЭО-покрытия за счет высокого сродства алюминия и магния (который является основным легирующим элементом в сплаве АМг3) к азоту (рис. 4.15, стадия I). На первом этапе агрессивные хлорид-ионы могут быть захвачены ингибитором коррозии с образованием соединения 4,5,6,7-тетрахлоро-1H-1,2,3-бензотриазол (как представлено на рис. 4.15) [522].

2. Формирование защитной коллоидно-дисперсной пленки ингибитора коррозии (рис. 4.15, II стадия).

3. Формирование на поверхности химических соединений. Триазолы могут выступать лигандами алюминия (в местах поврежденной или деградированной части ПЭО-слоя и зонах сплава без покрытия) с последующим образованием металлорганического соединения (рис. 4.15, стадия III).

Следует отметить, что в процессе хемосорбции, реализуемой на третьем этапе, ингибитор коррозии может образовывать азолсодержащие комплексные соединения не только с металлом, растворяющимся из материала подложки, но и с компонентами, входящими в состав ПЭО-слоя.

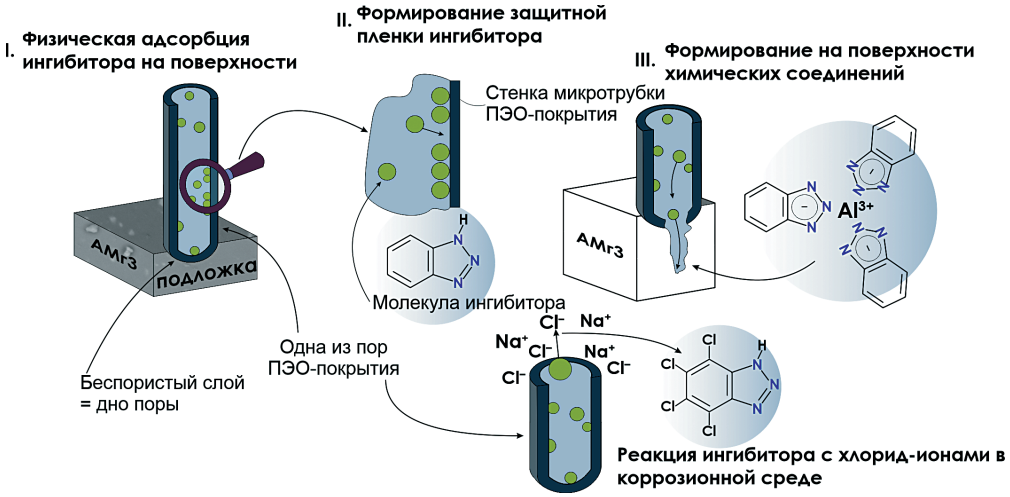


Рис. 4.15. Механизм защиты от коррозии образца алюминиевого сплава с азолсодержащим ПЭО-слоем в присутствии хлорид-ионов. В качестве примера действия ингибитора коррозии использован бензотриазол

***

Таким образом, предложен и оптимизирован способ повышения защитных свойств алюминиевого сплава АМг3 путем формирования гибридных ингибиторсодержащих покрытий на основе оксидного ПЭО-слоя с самоорганизованной микротрубчатой структурой.

Выбран оптимальный способ пропитки матрицы ПЭО-покрытия органическими ингибиторами коррозии – бензотриазолом и 1,2,4-триазолом (24-часовая выдержка в 0,05 М растворе). Подтверждено наличие ингибитора коррозии в микротрубках ПЭО-покрытия и установлено их распределение в составе поверхностного слоя.

Обработка полученных композиционных покрытий полимерным материалом – поливинилиденфторидом методом распыления позволяет продлить действие активной антикоррозионной защиты материала подложки и обеспечить контролируемое высвобождение ингибирующих агентов из пор-микроконтейнеров ПЭО-покрытия.

Наилучшую коррозионную стойкость показал образец с гибридным 1,2,4-триазолсодержащим покрытием ($|Z|_{f=0,1Гц} = 2,7 \cdot 10^7$ Ом·см^2). Защитные свойства поверхностных слоев сопоставимы с результатами различных научных групп, занимающихся формированием базовых и модифицированных ПЭО-покрытий на сплавах алюминия. Более того, гибридные слои, полученные в данной главе, обладают высокой адгезией к подложке и могут обеспечить активную защиту алюминиевого сплава от коррозии.

Пропитка микротрубок ПЭО-покрытия бензотриазолом и 1,2,4-триазолом приводит к значительному снижению локальной электрохимической активности, оцениваемой на микроуровне. Обнаружены более низкие значения локальной плотности тока и более высокие значения pH (по сравнению с зарегистрированными значениями для образца с ПЭО-слоем, не содержащим ингибитора) в растворе вблизи исследуемой поверхности.

На основе результатов комплексного анализа защитных свойств формируемых поверхностных слоев предложен механизм ингибирования коррозии гибридного ингибитор- и полимерсодержащего покрытия. Результаты данной работы полезны для лучшего понимания коррозионного поведения алюминия и его сплавов и разработки эффективного метода антикоррозионной защиты перспективных конструкционных материалов.

Заключение

В книге рассмотрены и проанализированы результаты современных достижений в области разработки способов формирования гибридных (имеющих в структуре несколько составляющих различной химической природы) антикоррозионных покрытий нового поколения с функцией самозалечивания на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов для расширения области практического применения материала в различных областях науки, технике и медицине. Предлагаемый в монографии природоподобный подход к формированию многофункциональных слоев основывается на выборе эффективных ингибиторов методом *in situ* – с использованием комплекса локальных сканирующих методов, необходимых для анализа и контроля уровня усиления антикоррозионного действия гибридных smart-покрытий на сплавах.

Резюмируя изложенное в книге, подведем основные итоги исследования.

1. Представлена новая методика, позволяющая выбрать наиболее эффективный для защиты материала ингибитор коррозии, что необходимо для успешного формирования гибридных smart-покрытий на базе плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). С помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических исследований, наряду с волюмометрическим и гравиметрическим методами определения скорости коррозионной деградации, проведен скрининг ингибиторов коррозии, заключающийся в оценке возможности использования карбоксилатов: фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия для подавления процесса коррозии магниевых сплавов (на примере сплава МА8, система Mg–Mn–Ce, и сплава Mg–0,8Ca). Проведен детальный анализ сформированного слоя продуктов коррозии и кинетики образования поверхностной пленки в ингибиторсодержащих растворах. Добавление фумарата и гликолята натрия в 0,9% раствор NaCl способствует формированию более коррозионностойкой оксидной пленки. Скорость коррозии образцов магниевого сплава в хлоридсодержащей среде в присутствии ингибиторов коррозии снижалась в 5–8 раз. Максимальная эффективность ингибитора при подавлении процесса коррозии может достигать 81 % (при использовании фумарата натрия). Установлена возможность использования для сплавов магния выбранных ингибиторов для снижения интенсивности разрушающего действия хлоридсодержащей среды. Предложен механизм антикоррозионной защиты, основанный на формировании оксидно/гидроксидного слоя и сорбции органических ингибиторов, препятствующих адсорбции на поверхности материала хлорид-ионов и дальнейшему процессу деградации материала. Определена высокая совместимость матрицы кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с исследуемыми ингибиторами коррозии. Наибольшее повышение защитных свойств поверхностного слоя было зафиксировано для образца в фумаратсодержащем растворе. Таким образом, сделан шаг вперед в разра-

ботке принципов управления скоростью резорбции магниевых сплавов для последующего использования материала в медицине.

2. Разработаны новые способы модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа с целью снижения интенсивности, повышения равномерности коррозионной деградации материала и возможности его пролонгированного практического использования в сфере имплантационной хирургии. Подобраны электролитические системы и режимы для проведения плазменного электролитического оксидирования с целью формирования антикоррозионных биологически активных покрытий на магниевых сплавах. Отработаны способы импрегнирования пористой части поверхностного слоя ПЭО-покрытия ингибитором (на примере 8-оксихинолина) и способы запечатывания пор, содержащих ингибитор, полимерами (на примере биоинертных полимерных материалов ультрадисперсного политетрафторэтилена и поливинилиденфторида, а также биорезорбируемого полимера – поликапролактона (ПКЛ)). Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность 8HQ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %. Импрегнирование ПЭО-слоя 8-оксихинолином приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве Mg, что увеличивает потенциал применения данного материала в ортопедии за счет снижения частоты имплантат-ассоциированных инфекций.

3. На примере стеариновой кислоты и нитрата церия экспериментально подобран и оптимизирован способ импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибитором, обеспечивающий наиболее полное заполнение пор гетерооксидной матрицы защитным агентом, с целью снижения электрохимической активности обрабатываемого материала. Представлены способы создания гибридных покрытий путем последовательной импрегнации базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой и ПКЛ, а также одностадийным нанесением ПКЛ и ингибитора из раствора на основе дихлорметана. Установлена оптимальная концентрация ингибитора коррозии в составе сформированных гибридных церийсодержащих слоев, поры которых были запечатаны ПКЛ. Показано, что материалы с данными типами покрытий характеризуются низкой электрохимической активностью, наилучшей устойчивостью к воздействию агрессивной среды, стабильностью обеспечения активной антикоррозионной защиты, а также наиболее эффективно проявляют свойства самозалечивания.

Описан на микроуровне с использованием методов SVET и SIET механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. Определена интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности образцов в среде МЕМ на микроуровне, в условиях *in vitro*. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии – в области искусственно созданного дефекта, в точке непосредственно над поверхностью образца без покрытия. Установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биодеградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала. Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия достигала 99 %. Установлен механизм коррозионной деградации и самозалечивания

образцов из магниевых сплавов с покрытиями, импрегнированными исследуемыми ингибиторами коррозии. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения гибридных самозалечивающихся покрытий, содержащих биодеградируемый полимерный материал и безвредный для человека ингибитор коррозии, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния. Путем направленной модификации защитного ПЭО-слоя можно получить имплантационный материал, характеризуемый не только скоростью деградации, сопоставимой со скоростью восстановления кости, но и свойствами, способствующими ускорению остеогенеза.

4. Авторами разработаны способы создания самозалечивающихся покрытий с использованием различных наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. Исследованы возможности модификации поверхности биорезорбируемого магниевого сплава (на примере МА8, а также образцов магния, полученных по аддитивной технологии) путем формирования гибридных покрытий, содержащих органические биосовместимые ингибиторы коррозии и биорезорбируемый полимерный материал с целью снижения скорости деградации сплава за счет функции активной защиты пролонгированного действия. Выбраны безвредные для человека ингибирующие вещества, пригодные для защиты от коррозии перспективных в биомедицине магниевых сплавов. На примере бензотриазола (BTA) и олеата натрия (NaOl) был подобран и оптимизирован способ наиболее эффективного импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибиторами коррозии, а также снижения скорости его выхода из гетерооксидной матрицы путем обработки полученных композиционных покрытий биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном. Представлены способы создания гибридных покрытий последовательным импрегнированием базового ПЭО-слоя NaOl/BTA в различных концентрациях и затем ПКЛ, а также одностадийным нанесением NaOl/BTA и ПКЛ из раствора на основе дихлорметана.

Проведена оценка электрохимического поведения гибридных покрытий в процессе выдержки в растворе, имитирующем плазму крови человека (раствор Хэнкса). Олеат- и бензотриазолсодержащие поверхностные слои характеризуются стабильностью коррозионного поведения в течение 7 сут выдержки в исследуемой среде. Сделано предположение, что сформированные покрытия могут обеспечить уровень коррозионной защиты, необходимый и достаточный для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в течение начального периода формирования костной ткани – фазы костеобразования. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что запечатывание пор ПЭО-покрытия полимерным материалом способствует существенному снижению количества ингибитора, диффундирующего в коррозионно-активный раствор. Полученный результат позволит пролонгировать эффект активной антикоррозионной защиты формируемых гибридных слоев. Это подтверждает эффективность предложенного способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов.

5. Разработан способ направленной модификации предварительно сформированного в силикатно-фторидном электролите ПЭО-слоя, выступающего в роли пористой матрицы для дальнейшей функционализации, с помощью синтезированных на его поверхности слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Представлено два метода интеркаляции СДГ ингибитором коррозии бензотриазолом: при синтезе СДГ (ПЭО-СДГ(BTA)) и после образования СДГ (ПЭО-СДГ-BTA). Анализ химического состава подтвердил фор-

мирование СДГ-структур и их интеркаляцию ВТА. Образец ПЭО-СДГ(ВТА) продемонстрировал самые высокие защитные свойства среди всех сплавов с покрытием в течение 24 ч выдержки в 3,5 масс.% растворе NaCl. Начальное значение поляризационного сопротивления для ПЭО-СДГ(ВТА) в 90 раз превышало величину для образца с базовым ПЭО-слоем. Установлено снижение скорости коррозии для образцов в следующей последовательности: ПЭО→ПЭО-СДГ→ПЭО-СДГ-ВТА→ПЭО-СДГ(ВТА). Скорость коррозии ПЭО-СДГ(ВТА) была на 30 % ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием. Анализ SVET/SIET-данных выявил на микроуровне снижение во времени коррозионной активности образцов, содержащих ингибитор коррозии. Показано уменьшение площади активной щелочной зоны и значений локальной плотности тока в области искусственно созданного двухточечного дефекта.

6. Разработан способ формирования гибридного покрытия с функцией активной защиты от коррозии при использовании в качестве наноконтейнеров для ингибитора галлуазитных нанотрубок (ГНТ). Найден оптимальный способ импрегнирования ГНТ ингибитором коррозии бензотриазолом и их введения в матрицу ПКЛ. Определен элементный и химический состав сформированных защитных слоев и показано распределение наноконтейнеров с ингибитором по толщине гибридных покрытий. Оценена локальная электрохимическая активность образцов с исследуемыми покрытиями *in vitro* в растворе Хэнкса. Установлено, что в процессе 24 ч выдержки образца с гибридным покрытием с предварительно созданным поверхностным дефектом наблюдается подавление процесса коррозии на микроуровне, подтверждающее проявление эффекта самозалечивания.

Описан механизм деградации образцов с гибридными бензотриазолсодержащими слоями и определено участие ингибитора коррозии в процессе самозалечивания. В результате активации коррозионного процесса и контролируемого выхода ингибитора из пор ПЭО-покрытия, СДГ или ГНТ коррозионная активность материала снижается за счет адсорбции ВТА на поверхности магния и его сплавов в области дефекта и образования комплекса $Mg(BTA\text{-}H)_2$. Такой пассивирующий слой препятствует проникновению агрессивных хлорид-ионов и обеспечивает формирование кристаллических продуктов коррозии, защищающих материал от деградации.

Сравнительный анализ уровня защитных свойств сформированных покрытий указывает на эффективность использования альтернативных наноконтейнеров для ингибитора коррозии (СДГ, ГНТ в сравнении с порами ПЭО-слоя) в целях повышения антикоррозионных характеристик сплава магния, особенно в случае низкой совместимости матрицы ПЭО-покрытия и выбранного ингибитора. Установлена перспективность применения гибридных покрытий, содержащих различные наноконтейнеры (поры ПЭО-слоя, слоистые двойные гидроксиды, галлуазитные нанотрубки), загруженные биосовместимым ингибитором коррозии и биорезорбируемым полимером – поликапролактоном, для контроля над процессом резорбции изделий биомедицинского назначения из магния и его сплавов. Сформированное на поверхности магниевого сплава и образца магния, полученного по аддитивной технологии, smart-покрытие может расширить область практического применения функционального и конструкционного материала.

7. Предложен и оптимизирован способ повышения защитных свойств алюминиевого сплава АМг3 путем формирования гибридных ингибиторсодержащих покрытий на основе оксидного ПЭО-слоя с самоорганизованной микротрубчатой структурой. Вы-

бран оптимальный способ пропитки матрицы ПЭО-покрытия органическими ингибиторами коррозии – бензотриазолом и 1,2,4-триазолом (24-часовая выдержка в 0,05 М растворе). Подтверждено наличие ингибитора коррозии в микротрубках ПЭО-покрытия и установлен характер их распределения в составе поверхностного слоя. Контролируемое высвобождение ингибирующих агентов из пор-микроконтейнеров ПЭО-покрытия обеспечивалось путем обработки полученных композиционных покрытий полимерным материалом – поливинилиденфторидом методом распыления. Этот способ позволяет продлить действие активной антикоррозионной защиты материала подложки. Показано, что пропитка микротрубок ПЭО-покрытия бензотриазолом и 1,2,4-триазолом приводит к значительному снижению локальной электрохимической активности, оцениваемой на микроуровне. Обнаружены более низкие значения локальной плотности тока и более высокие значения pH в растворе вблизи исследуемой поверхности по сравнению с зарегистрированными значениями для образца с ПЭО-слоем, не содержащим ингибитора. Предложен механизм ингибирования коррозии алюминия при использовании гибридного ингибитор- и полимерсодержащего покрытия. Результаты данной работы полезны для лучшего понимания коррозионного поведения алюминия и его сплавов, а также для создания эффективного метода антикоррозионной защиты перспективных конструкционных материалов.

Разработка материалов нового поколения, обладающих функцией активной smart-защиты от коррозии, позволит существенно продвинуться в направлении внедрения материалов из магниевых и алюминиевых сплавов в различные сферы промышленности и медицины. В результате проведенных комплексных исследований сделан шаг вперед в разработке новых материалов по одному из приоритетных направлений в Стратегии научно-технического развития Российской Федерации. Технология создания гибридного модифицированного защитного слоя на поверхности сплавов позволит увеличить эффективность использования материала, будет способствовать развитию внутреннего рынка продуктов РФ и тем самым вносить вклад в обеспечение технологического суверенитета нашей страны.

Список литературы

1. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S., Volkova E.F. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA 8 by the method of plasma electrolytic oxidation // Vestnik of the FEB RAS. 2010. No. 5(153). P. 35–46. (In Russ.). [Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5 (153). С. 35–46.]
2. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 12. P. 3589–3611.
3. Shang W., Wu F., Wang Y., Rabiei Baboukani A., Wen Y., Jiang J. Corrosion resistance of micro-arc oxidation/graphene oxide composite coatings on magnesium alloys // ACS Omega. American Chemical Society. 2020. Vol. 5, No. 13. P. 7262–7270.
4. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 12. P. 4468–4484.
5. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S. [Composite protective coatings on the surface of titanium nickelide] // Corrosion: Materials, Protection. 2007. No. 2. P. 20–25. (In Russ.). [Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А. Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 2. С. 20–25.]
6. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // Corrosion Science. 2021. Vol. 182. P. 109254.
7. Li Y., Lu X., Mei D., Zhang T., Wang F. Passivation of corrosion product layer on AM50 Mg by corrosion inhibitor // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 9. P. 2563–2573.
8. Yang J., Jiang P., Qiu Y., Jao C.Y., Blawert C., Lamaka S., Bouali A., Lu X., Zheludkevich M.L., Li Wei. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 2. P. 555–568. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.021
9. Feng J., Pan Y., Yang M., Fernandez C., Chen X., Peng Q. A Lactoglobulin-composite self-healing coating for Mg alloys // ACS Applied Bio Materials. 2021. Vol. 4, No. 9. P. 6843–6852. https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00560.
10. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 753–769.

    11. Xu Y., Wang T., Guo Y., Li G., Lian J. Improvements of corrosion resistance and antibacterial properties of hydroxyapatite/cupric oxide doped titania composite coatings on degradable magnesium alloys // Langmuir. American Chemical Society. 2020. Vol. 36, No. 46. P. 13937–13948.
12. Wu L., Wu J., Zhang Z., Zhang C., Zhang Y., Tang A., Li L., Zhang G., Zheng Z., et al. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy // Applied Surface Science. 2019. Vol. 487. P. 569–580.
13. Shang W., Wu F., Wen Y., He C., Zhan X., Li Y. Corrosion resistance and mechanism of graphene oxide composite coatings on magnesium alloy // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, No. 3. P. 1200–1211.
14. Cui X.J., Ning C.M., Zhang G.A., Shang L.L., Zhong L.P., Zhang Y.J. Properties of polydimethylsiloxane hydrophobic modified duplex microarc oxidation/diamond-like carbon coatings on AZ31B Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, No. 4. P. 1285–1296.

15. Wang X., Jing C., Chen Y., Wang X., Zhao G., Zhang X., Wu L., Liu X., Dong B., et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, No. 1. P. 291–300.
16. Egorkin V.S., Medvedev I.M., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Izotov N.V., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Atmospheric and marine corrosion of PEO and composite coatings obtained on Al-Cu-Mg aluminum alloy // Materials. 2020. Vol. 13, No. 12. P. 2739.
17. Gnedenkov A.S., Kononenko Y.I., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Vyaliy I.E., Nomerovskii A.D., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // Materials. 2023. Vol. 16, No. 6. P. 2215.
18. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. New polycaprolactone-containing self-healing coating design for enhance corrosion resistance of the magnesium and its alloys // Polymers. MDPI. 2023. Vol. 15, No. 1. P. 202.
19. Yang X., Wang G., Dong G., Gong F., Zhang M. Rare earth conversion coating on Mg–8.5Li alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 487, No. 1–2. P. 64–68.
20. Das A.K. Effect of rare earth oxide additive in coating deposited by laser cladding: A review // Materials Today: Proceedings. Vol. 52. P. 1558–1564.
21. Reisch M.S. Confronting the looming hexavalent chromium ban // Chemical & Engineering News. 2017. Vol. 95, No. 9. P. 28–29.
22. Bouali A.C., Serdechnova M., Blawert C., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review // Applied Materials Today. 2020. Vol. 21. P. 100857.
23. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203, No. 16. P. 2207–2220.
24. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // Corrosion Science. 2016. Vol. 102. P. 269–278.
25. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional plasma electrolytic oxidation coatings for offshore structures // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering (ISOPE 2014 Busan, South Korea). 2014. No. 107291. P. 418–422.
26. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Influence of plasma electrolytic oxidation on mechanical characteristics of NiTi alloy // Surface Engineering. 2009. Vol. 25, No. 8. P. 565–569.
27. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Effect of microstructure on the corrosion resistance of TIG welded 1579 alloy // Materials. 2019. Vol. 12, No. 16. P. 2615.
28. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings // Molecules. 2023. Vol. 28, No. 6. P. 2538.
29. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // Corrosion Science. 2014. Vol. 85. P. 52–59.
30. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the magnesium alloys corrosion in the chloride-containing media // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 143–148.
31. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Anticorrosion hydroxyapatite-containing coatings for the functionalization of bioresorbable magnesium alloys // Chemical Engineering. 2023. Vol. 24(10). P. 374–385. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионные гидроксиапатитсодержащие покрытия для функционализации биорезорбируемых магниевых сплавов // Химическая технология. 2023. Т. 24, № 10. С. 374–385.]
32. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 102. P. 348–354.
33. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 175–185.
34. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 4. P. 1033–1050.

35. Daavari M., Conde A., Atapour M., HosseinpourRokni M., Mora Sánchez H., Mohedano M., Matykina E., Arrabal R. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating // Surfaces and Interfaces. 2023. Vol. 42. P. 103446.
36. Kaseem M., Dikici B., Dafali A., Fattah-alhosseini A. Self-assembly of coumarin molecules on plasma electrolyzed layer for optimizing the electrochemical performance of AZ31 Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 5. P. 1618–1628.
37. Yang L., Li Y., Qian B., Hou B. Polyaspartic acid as a corrosion inhibitor for WE43 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2015. Vol. 3, No. 1. P. 47–51.
38. Abdullayev E., Price R., Shchukin D., Lvov Y. Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole // ACS Applied Materials & Interfaces. 2009. Vol. 1, No. 7. P. 1437–1443.
39. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 20. P. 2060–2093.
40. Guo X.-P., Song G.-L., Hu J.-Y., Huang D.-B. Corrosion inhibition of magnesium (Mg) alloys // Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. 2013. P. 61–84. https://doi.org/10.1533/9780857098962.1.61
41. Song G., StJohn D.H. Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants // Materials and Corrosion. 2005. Vol. 56, No. 1. P. 15–23. https://doi.org/10.1002/maco.200403803
42. Song G.-L., Xu Z. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, No. 13. P. 4148–4161.
43. Lamaka S.V., Vaghefinazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // Corrosion Science. 2017. Vol. 128. P. 224–240.
44. Al-Amiery A.A., Isahak W.N.R.W., Al-Azzawi W.K. Corrosion inhibitors: natural and synthetic organic inhibitors // Lubricants. 2023. Vol. 11, No. 4. P. 174.
45. Jamshidipour Z., Toorani M., Aliofkhazraei M., Mahdavian M. Reducing damage extent of epoxy coating on magnesium substrate by Zr-enhanced PEO coating as an effective pretreatment // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 1, No. 2. P. 641–656.
46. Jiang X., Guo R., Jiang S. Evaluation of self-healing ability of Ce–V conversion coating on AZ31 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2016. Vol. 4, No. 3. P. 230–241.
47. Adsul S.H., Bagale U.D., Sonawane S.H., Subasri R. Release rate kinetics of corrosion inhibitor loaded halloysite nanotube-based anticorrosion coatings on magnesium alloy AZ91D // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, No. 1. P. 202–215.
48. Ouyang Y., Li L.-X., Xie Z.-H., Tang L., Wang F., Zhong C.-J. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 3. P. 836–849.
49. Williams G., McMurray H.N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, No. 27. P. 7824–7833.
50. Feng Z., Hurley B., Li J., Buchheit R. Corrosion inhibition study of aqueous vanadate on Mg alloy AZ31 // Journal of the Electrochemical Society. 2018. Vol. 165, No. 2. P. C94–C102.
51. Kharitonov D.S., Zimowska M., Ryl J., Zieliński A., Osipenko M.A., Adamiec J., Wrzesińska A., Claesson P.M., Kurilo I.I. Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions // Corrosion Science. 2021. Vol. 190. P. 109664.
52. Cui Z., Ge F., Lin Y., Wang L., Lei L., Tian H., Yu M., Wang X. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate // Electrochimica Acta. 2018. Vol. 278. P. 421–437.
53. Williams G., Grace R., Woods R.M. Inhibition of the localized corrosion of Mg alloy AZ31 in chloride containing electrolyte // Corrosion. 2015. Vol. 71, No. 2. P. 184–198.
54. Correa P.S., Malfatti C.F., Azambuja D.S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions // Progress in Organic Coatings. 2011. Vol. 72, No. 4. P. 739–747.
55. Montemor M.F., Simões A.M., Carmezim M.J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253, No. 16. P. 6922–6931.

56. Kartsonakis I.A., Stanciu S.G., Matei A.A., Karaxi E.K., Hristu R., Karantonis A., Charitidis C.A. Evaluation of the protective ability of typical corrosion inhibitors for magnesium alloys towards the Mg ZK30 variant // Corrosion Science. 2015. Vol. 100. P. 194–208.
57. Anjum M.J., Zhao J.-M., Asl V.Z., Malik M.U., Yasin G., Khan W.Q. Green corrosion inhibitors intercalated Mg:Al layered double hydroxide coatings to protect Mg alloy // Rare Metals. 2021. Vol. 40, No. 8. P. 2254–2265.
58. Wang J.-L., Ke C., Pohl K., Birbilis N., Chen X.-B. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film // Journal of the Electrochemical Society. 2015. Vol. 162, No. 8. P. C403–C411.
59. Song H., Xu Z., Benabou L., Yin Z., Guan H., Yan H., Chao L., Hu Z., Wang X. Sodium dodecyl sulfate (SDS) as an effective corrosion inhibitor for Mg-8Li-3Al alloy in aqueous NaCl: A combined experimental and theoretical investigation // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 287–300. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.006
60. Hossain A.M.S., Méndez-Arriaga J.M., Xia C., Xie J., Gómez-Ruiz S. Metal complexes with ONS donor Schiff bases. A review // Polyhedron. 2022. Vol. 217. P. 115692.
61. Ali A., Pervaiz M., Saeed Z., Younas U., Bashir R., Ullah S., Bukhari S.M., Ali F., Jelani S., et al. Synthesis and biological evaluation of 4-dimethylaminobenzaldehyde derivatives of Schiff bases metal complexes: A review // Inorganic Chemistry Communications. 2022. Vol. 145. P. 109903.
62. Seifzadeh D., Bezaatpour A., Shamkhali A.N., Basharnavaz H. Experimental and theoretical studies to examine the inhibition effect of a schiff base against magnesium corrosion // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2016. Vol. 69, No. 8. P. 1545–1555.
63. Liu R., Liu Y., Yong Q., Xie Z.-H., Wu L., Zhong C.-J. Highly corrosion-resistant ZIF-8-integrated micro-arc oxidation coating on Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 463. P. 129505.
64. He X., Chiu C., Esmacher M.J., Liang H. Nanostructured photocatalytic coatings for corrosion protection and surface repair // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 237. P. 320–327.
65. Qi G., Wang Y., Estevez L., Switzer A.K., Duan X., Yang X., Giannelis E.P. Facile and scalable synthesis of monodispersed spherical capsules with a mesoporous shell // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22, No. 9. P. 2693–2695.
66. Hiromoto S. Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy // Corrosion Science. 2015. Vol. 100. P. 284–294.
67. Yagi S., Kuwabara K., Fukuta Y., Kubota K., Matsubara E. Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. 2013. Vol. 73. P. 188–195.
68. Chen D., Li N., Tang F., Qi S. Facile and scalable synthesis of tailored silica “nanorattle” structures // Advanced Materials. 2009. Vol. 21, No. 37. P. 3804–3807.
69. Galio A.F., Lamaka S. V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204, No. 9–10. P. 1479–1486.
70. Cicileo G.P., Rosales B.M., Varela F.E., Vilche J.R. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process // Corrosion Science. 1998. Vol. 40, No. 11. P. 1915–1926.
71. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, No. 25. P. 7231–7247.
72. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 55, No. 1. P. 131–141.
73. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 5. P. 1603–1609.
74. Huang D., Hu J., Song G.L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, No. 27. P. 10166–10178.
75. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N., Yao L.J., He F.X., Zhou Y.P., Xu X., Chang L., Bai S.J. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 539. P. 249–255.

76. Fu J., Chen T., Wang M., Yang N., Li S., Wang Y., Liu X. Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings // ACS Nano. 2013. Vol. 7, No. 12. P. 11397–11408.
77. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, No. 11. P. 3011–3022.
78. Zheludkevich M. Self-healing anticorrosion coatings // Self-healing materials: Fundamentals, design strategies, and applications. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2009. P. 101–139.
79. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., Toews S., Grundmeier G. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, No. 12. P. 4475–4488.
80. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, No. 11. P. 3011–3022.
81. Wang X., Li L., Xie Z.-H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // Electrochimica Acta. 2018. Vol. 283. P. 1845–1857.
82. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing *in-situ* grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 10. P. 3688–3709. https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.07.016
83. Maltseva A., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Mei D., Kurchavov D., Zheludkevich M.L., Lefèvre G., Volovitch P. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates // Corrosion Science. 2020. Vol. 171. P. 108484.
84. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // Materials Letters. 2018. Vol. 221. P. 196–200.
85. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 356. P. 850–856.
86. Al Zoubi W., Kim M.J., Yoon D.K., Salih Al-Hamdani A.A., Kim Y.G., Ko Y.G. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 823. P. 153787.
87. Anjum M.J., Zhao J., Ali H., Tabish M., Murtaza H., Yasin G., Malik M.U., Khan W.Q. A review on self-healing coatings applied to Mg alloys and their electrochemical evaluation techniques // International Journal of Electrochemical Science. 2020. Vol. 15, No. 4. P. 3040–3053.
88. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. Physicochemical bases of local heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys. Moscow: TECHNOSFERA, 2022. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с.]
89. Babu P., Solomon D.G. Mechanical and tribological properties of magnesium composites – A review // Materials Today: Proceedings. Available online 21 July 2023. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.065
90. Ravindran S., Lovinger Z., Gandhi V., Mello M., Ravichandran G. Strength of magnesium at high pressures and strain rates // Extreme Mechanics Letters. 2020. Vol. 41. P. 101044.
91. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review // Magnesium Research. 2014. Vol. 27, No. 4. P. 142–154.
92. Yang Y., Xiong X., Chen J., Peng X., Chen D., Pan F. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022 // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 8. P. 2611–2654.
93. Rider P., Kačarević Ž.P., Elad A., Tadic D., Rothamel D., Sauer G., Bornert F., Windisch P., Hangyási D.B., et al. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery // Bioactive Materials. 2022. Vol. 14. P. 152–168.
94. Gazit T., Robinson D., Khawalde K., Eisa M., Qassem K., Heller E., Yassin M. Foot surgery using resorbable magnesium screws // The Journal of Foot and Ankle Surgery. 2023. Vol. 63, No. 1. P. 79–84. https://doi.org/10.1053/j.jfas.2023.09.002

95. Tang C.-F., Ding H., Jiao R.-Q., Wu X.-X., Kong L.-D. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19 // European Journal of Pharmacology. 2020. Vol. 886. P. 173546.
96. Niranjan C.A., Raghavendra T., Rao M.P., Siddaraju C., Gupta M., Jain V.K.S., Aishwarya R. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 8. P. 2688–2718.
97. Fairley J.L., Zhang L., Glassford N.J., Bellomo R. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention // Journal of Critical Care. 2017. Vol. 42. P. 69–77.
98. He D., Gong H., Zhang Z., Zheng Y., Zhang H., Li Y. In-vitro corrosion behaviors of extruded Mg–Ga alloys in alpha minimum essential medium // Corrosion Science. 2022. Vol. 208. P. 110621.
99. Wang C., Xu W., Höche D., Zheludkevich M.L., Lamaka S. V. Exploring the contribution of oxygen reduction reaction to Mg corrosion by modeling assisted local analysis // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 100–109.
100. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1326–1350.
101. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of magnesium alloys potentially applicable for medical implants: fundamental aspects // *Tsvetnye Metally*. 2021. No. 12. P. 46–51. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Ламака С.В., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Желудкевич М.Л., Гнеденков С.В. Фундаментальные аспекты локальной коррозии магниевых сплавов, перспективных для имплантационной хирургии // Цветные металлы. 2021. № 12. С. 46–51.]
102. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // Corrosion Science. 2020. Vol. 168. P. 108552.
103. Bahmani A., Lotfpour M., Taghizadeh M., Kim W.-J. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 10. P. 2607–2648.
104. Noviana D., Paramitha D., Ulum M.F., Hermawan H. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // Journal of Orthopaedic Translation. 2016. Vol. 5. P. 9–15.
105. Ma D., Zhao J., Zhang L., Huang J., Liu J., Ren T. Isatin Schiff bases: A green and sustainable Mg alloys corrosion inhibitor // Materials Chemistry and Physics. 2023. Vol. 307. P. 128163.
106. Guo X., An M., Yang P., Li H., Su C. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 482, No. 1–2. P. 487–497. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.053
107. Zhang W., Zhang D., Li X., Li C., Gao L. Excellent performance of dodecyl dimethyl betaine and calcium gluconate as hybrid corrosion inhibitors for Al alloy in alkaline solution // Corrosion Science. 2022. Vol. 207. P. 110556.
108. Touir R., Cenoui M., El Bakri M., Ebn Touhami M. Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, No. 6. P. 1530–1537.
109. Xiang T., Zhang Y., Cui L., Wang J., Chen D., Zheng S., Qiang Y. Synergistic inhibition of benzotriazole and sodium D-gluconate on steel corrosion in simulated concrete pore solution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2023. Vol. 661. P. 130918.
110. Xu P., Zhou J., Li G., Wang P., Wang P., Li F., Zhang B., Chi H. Corrosion inhibition efficiency of compound nitrite with D-sodium gluconate on carbon steel in simulated concrete pore solution // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 288. P. 123101.
111. Li J.H., Zhao B., Hu J., Zhang H., Dong S.G., Du R.G., Lin C.J. Corrosion inhibition effect of D-sodium gluconate on reinforcing steel in chloride-contaminated simulated concrete pore solution // International Journal of Electrochemical Science. 2015. Vol. 10, No. 1. P. 956–968.
112. Felten M., Nowak J., Beyss O., Grünewald P., Motz C., Zander D. The effect of time dependent native oxide surface conditions on the electrochemical corrosion resistance of Mg and Mg-Al-Ca alloys // Corrosion Science. 2023. Vol. 212. P. 110925.

113. Santamaria M., Di Quarto F., Zanna S., Marcus P. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 53, No. 3. P. 1314–1324.

114. Chen L., Xu C., Zhang X.-F., Zhou T. Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2009. Vol. 41, No. 5. P. 852–855.

115. Liang W., Yin Y., Wang L., Chen L., Li H. A new method of preparing anhydrous magnesium carbonate ($MgCO_3$) under high pressure and its thermal property // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 702. P. 346–351.

116. Kalaimani N., Ramya K., Aarthi R., Ramachandra Raja C. Growth, structural, optical, spectral and thermal characterization of third order nonlinear optical crystal: Diammonium fumarate // Chinese Journal of Physics. 2019. Vol. 61. P. 104–112.

117. Du Y., Fang H.X., Zhang Q., Zhang H.L., Hong Z. Spectroscopic investigation on cocrystal formation between adenine and fumaric acid based on infrared and Raman techniques // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 153. P. 580–585.

118. Mohaček-Grošev V., Šoštarić V., Maksimović A. Raman spectroscopic evidence of low temperature stability of d,l-glycolic and l-(+)-lactic acid crystals // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol. 140. P. 35–43.

119. Kister G., Cassanas G., Vert M. Morphology of poly(glycolic acid) by IR and Raman spectroscopies // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. Vol. 53, No. 9. P. 1399–1403.

120. Vasko P.D., Blackwell J., Koenig J.L. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. // Carbohydrate Research. 1972. Vol. 23, No. 3. P. 407–416.

121. Yan Y., Ou X., Zhang H. 17O NMR and Raman spectra of water with different calcium salts // Journal of Molecular Structure. 2014. Vol. 1074. P. 310–314.

122. González Fá A., López-Corral I., Faccio R., Juan A., Di Nezio M.S. Surface enhancement Raman spectroscopy and density functional theory study of silver nanoparticles synthetized with d-glucose // Journal of Raman Spectroscopy. 2018. Vol. 49, No. 11. P. 1756–1764.

123. Keyvani A., Kamkar N., Chaharmahali R., Bahamirian M., Kaseem M., Fattah-alhosseini A. Improving anti-corrosion properties AZ31 Mg alloy corrosion behavior in a simulated body fluid using plasma electrolytic oxidation coating containing hydroxyapatite nanoparticles // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. P. 111470.

124. Yasakau K.A., Maltseva A., Lamaka S.V., Mei D., Orvi H., Volovitch P., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron // Corrosion Science. 2022. Vol. 194. P. 109937.

125. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of development // Materials. 2018. Vol. 11, No. 10. P. 2053.

126. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // Corrosion Science. 2020. Vol. 170. P. 108689.

127. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204, No. 14. P. 2316–2322.

128. Kutus B., Gaona X., Pallagi A., Pálinkó I., Altmaier M., Sipos P. Recent advances in the aqueous chemistry of the calcium(II)-gluconate system – Equilibria, structure and composition of the complexes forming in neutral and in alkaline solutions // Coordination Chemistry Reviews. 2020. Vol. 417. P. 213337.

129. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, No. 1. P. 21–40.

130. Zhao Q., Guo X., Dang X., Hao J., Lai J., Wang K. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. Vol. 102. P. 321–326.

131. Wang X.J., Xu D.K., Wu R.Z., Chen X.B., Peng Q.M., Jin L., Xin Y.C., Zhang Z.Q., Liu Y., et al. What is going on in magnesium alloys? // Journal of Materials Science & Technology. 2018. Vol. 34, No. 2. P. 245–247.

132. Xie D., Pan H., Huang Y., Zhang D., Tang W., Yang C., Xie H., Ren Y., Qin G. Microstructure and mechanical property of a novel heat-resistant Mg-Ca-Mn based alloy // Materials Characterization. 2022. Vol. 194. P. 112428.

133. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2018. Vol. 6, No. 1. P. 23–43.

134. Zong J., He Q., Liu Y., Qiu M., Wu J., Hu B. Advances in the development of biodegradable coronary stents: A translational perspective // Materials Today Bio. 2022. Vol. 16. P. 100368.

135. Singh N., Batra U., Kumar K., Ahuja N., Mahapatro A. Progress in bioactive surface coatings on biodegradable Mg alloys: A critical review towards clinical translation // Bioactive Materials. 2023. Vol. 19. P. 717–757.

136. Liu R.L., Scully J.R., Williams G., Birbilis N. Reducing the corrosion rate of magnesium via microalloying additions of group 14 and 15 elements // Electrochimica Acta. 2018. Vol. 260. P. 184–195.

137. Gerashi E., Alizadeh R., Mahmudi R. Improved corrosion resistance and mechanical properties of biodegradable Mg–4Zn–xSr alloys: effects of heat treatment, Sr additions, and multi-directional forging // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 20. P. 3363–3380.

138. Zhao Y., Wu G., Pan H., Yeung K.W.K., Chu P.K. Formation and electrochemical behavior of Al and O plasma-implanted biodegradable Mg-Y-RE alloy // Materials Chemistry and Physics. 2012. Vol. 132, No. 1. P. 187–191.

139. Heshmati M., Seifzadeh D., Shoghi P., Gholizadeh-Gheshlaghi M. Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 328. P. 20–29.

140. Rajabalizadeh Z., Seifzadeh D. Application of electroless Ni-P coating on magnesium alloy via CrO_3/HF free titanate pretreatment // Applied Surface Science. 2017. Vol. 422. P. 696–709.

141. Wu G., Ding K., Zeng X., Wang X., Yao S. Improving corrosion resistance of titanium-coated magnesium alloy by modifying surface characteristics of magnesium alloy prior to titanium coating deposition // Scripta Materialia. 2009. Vol. 61, No. 3. P. 269–272.

142. Osipenko M.A., Kasach A.A., Adamiec J., Zimowska M., Kurilo I.I., Kharytonau D.S. Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate // Journal of Solid State Electrochemistry. 2023. Vol. 27, No. 7. P. 1847–1860.

143. Yang H., Guo X., Chen X., Birbilis N.A homogenisation pre-treatment for adherent and corrosion-resistant Ni electroplated coatings on Mg-alloy AZ91D // Corrosion Science. 2014. Vol. 79. P. 41–49.

144. Kim J.J., Hou L., Huang N.F. Vascularization of three-dimensional engineered tissues for regenerative medicine applications // Acta Biomaterialia. 2016. Vol. 41. P. 17–26.

145. Wu G., Zeng X., Ding W., Guo X., Yao S. Characterization of ceramic PVD thin films on AZ31 magnesium alloys // Applied Surface Science. 2006. Vol. 252, No. 20. P. 7422–7429.

146. Hoche H., Groß S., Oechsner M. Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved corrosion properties // Surface and Coatings Technology. 2014. Vol. 259. P. 102–108.

147. Wu G., Zeng X., Li G., Yao S., Wang X. Preparation and characterization of ceramic/metal duplex coatings deposited on AZ31 magnesium alloy by multi-magnetron sputtering // Materials Letters. 2006. Vol. 60, No. 5. P. 674–678.

148. Chen X.-B., Easton M.A., Birbilis N., Yang H.-Y., Abbott T.B. Corrosion-resistant electrochemical plating of magnesium (Mg) alloys // Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. 2013. P. 315–346.

149. Li Q. Sol-gel coatings to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys // Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. 2013. P. 469–485.

150. Nezamdoust S., Seifzadeh D., Rajabalizadeh Z. Application of novel sol-gel composites on magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. Vol. 7, No. 3. P. 419–432.

151. Castro Y., Durán A. Control of degradation rate of Mg alloys using silica sol-gel coatings for biodegradable implant materials // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. Vol. 90, No. 1. P. 198–208.

152. Xue Z.Y., Li X.J., Chu J.H., Li M.M., Zou D.N., Tong L.B. Greatly enhanced corrosion/wear resistances of epoxy coating for Mg alloy through a synergistic effect between functionalized graphene and insulated blocking layer // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12, No. 1. P. 332–344. https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.04.007

153. Nakatani T., Takeuchi H., Wada A., Yamashita S. Investigation of anti-corrosive performance of a Si-doped DLC-coated magnesium alloy stent deposited by RF-plasma CVD // Journal of Photopolymer Science and Technology. 2019. Vol. 32, No. 3. P. 511–517.

154. Jeong H., Cho J. Characterization of interfacial layers grown between magnesium substrates and SiO films deposited by plasma-enhanced CVD // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 332. P. 105–111.

155. Brunelli K., Dabalà M., Calliari I., Magrini M. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, No. 4. P. 989–1000.

156. Zhao M., Wu S., Luo J., Fukuda Y., Nakae H. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate–permanganate solution // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200, No. 18–19. P. 5407–5412.

157. Thirumalaikumarasamy D., Balasubramanian V., Sree Sabari S. Prediction and optimization of process variables to maximize the Young's modulus of plasma sprayed alumina coatings on AZ31B magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5, No. 1. P. 133–145.

158. Han B., Yang Y., Li J., Deng H., Yang C. Effects of the graphene additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating on the AZ91 magnesium alloy // International Journal of Electrochemical Science. 2018. Vol. 13, No. 9. P. 9166–9182.

159. Zhang Y., Chen F., Zhang Y., Liu Z., Wang X., Du C. Influence of graphene oxide on the antiwear and antifriction performance of MAO coating fabricated on Mg Li alloy // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 144–156. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.103

160. Hafili F., Chaharmahali R., Babaei K., Fattah-alhosseini A. Duty cycle influence on the corrosion behavior of coatings created by plasma electrolytic oxidation on AZ31B magnesium alloy in simulated body fluid // Corrosion Communications. 2021. Vol. 3. P. 62–70.

161. Fattah-alhosseini A., Babaei K., Molaei M. Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: A review // Surfaces and Interfaces. 2020. Vol. 18. P. 100441.

162. Fattah-alhosseini A., Gashti S.O., Molaie M. Effects of disodium phosphate concentration ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) on microstructure and corrosion resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on 2024 Al alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. 2018. Vol. 27, No. 2. P. 825–834.

163. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // Physics Procedia. 2012. Vol. 23, No. 2011. P. 98–101.

164. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 767. P. 353–360.

165. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 89–96.

166. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Gnedenkov S.V. Self-healing effect of the protective inhibitor-containing coatings on Mg alloys // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. P. 030012.

167. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Impressive strides in amelioration of corrosion and wear behaviors of Mg alloys using applied polymer coatings on PEO porous coatings: A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1171–1190.

168. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. Enhancing corrosion and wear performance of PEO coatings on Mg alloys using graphene and graphene oxide additions: A review // FlatChem. 2021. Vol. 27. P. 100241.

169. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Nouri M., Keshavarz M.K., Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 9. P. 2354–2383.

170. Attarzadeh N., Molaei M., Babaei K., Fattah-alhosseini A. New promising ceramic coatings for corrosion and wear protection of steels: A review // Surfaces and Interfaces. 2021. Vol. 23. P. 100997.

171. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 122, No. 2–3. P. 73–93.

172. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys // Surface Engineering of Light Alloys. 2010. P. 110–154. https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110

173. Vakili-Azghandi M., Fattah-alhosseini A., Keshavarz M.K. Optimizing the electrolyte chemistry parameters of PEO coating on 6061 Al alloy by corrosion rate measurement: Response surface methodology // Measurement. 2018. Vol. 124. P. 252–259.

174. Karbasi M., Nikoomanzari E., Hosseini R., Bahramian H., Chaharmahali R., Giannakis S., Kaseem M., Fattah-alhosseini A. A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11, No. 3. P. 110027.

175. Nikoomanzari E., Karbasi M., C.M.A. Melo W., Moris H., Babaei K., Giannakis S., Fattah-alhosseini A. Impressive strides in antibacterial performance amelioration of Ti-based implants via plasma electrolytic oxidation (PEO): A review of the recent advancements // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 441. P. 136003.

176. Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Nourian A. Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates // Ceramics International. 2022. Vol. 48, No. 5. P. 6322–6337.

177. Kostelac L., Pezzato L., Settimi A.G., Franceschi M., Gennari C., Brunelli K., Rampazzo C., Dabalà M. Investigation of hydroxyapatite (HAP) containing coating on grade 2 titanium alloy prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) at low voltage // Surfaces and Interfaces. 2022. Vol. 30. P. 101888.

178. Moreno L., Mohedano M., Arrabal R., Matykina E. Development and screening of (Ca-P-Si-F)-PEO coatings for biodegradability control of Mg-Zn-Ca alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 8. P. 2220–2237. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.12.011

179. Grebņevs V., Leśniak-Ziółkowska K., Wala M., Dulski M., Altundal Ş., Dutovs A., Avotiņa L., Erts D., Viter R., et al. Modification of physicochemical properties and bioactivity of oxide coatings formed on Ti substrates via plasma electrolytic oxidation in crystalline and amorphous calcium phosphate particle suspensions // Applied Surface Science. 2022. Vol. 598. P. 153793.

180. Santos-Coquillat A., Esteban-Lucia M., Martinez-Campos E., Mohedano M., Arrabal R., Blawert C., Zheludkevich M.L., Matykina E. PEO coatings design for Mg-Ca alloy for cardiovascular stent and bone regeneration applications // Materials Science and Engineering: C. 2019. Vol. 105. P. 110026.

181. Jiang D., Xia X., Hou J., Zhang X., Dong Z. Enhanced corrosion barrier of microarc-oxidized Mg alloy by self-healing superhydrophobic silica coating // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, No. 1. P. 165–178.

182. Chen Y., Lu X., Lamaka S. V., Ju P., Blawert C., Zhang T., Wang F., Zheludkevich M.L. Active protection of Mg alloy by composite PEO coating loaded with corrosion inhibitors // Applied Surface Science. 2020. Vol. 504. P. 144462.

183. Vaghefinazari B., Wierzbicka E., Visser P., Posner R., Arrabal R., Matykina E., Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M., et al. Chromate-free corrosion protection strategies for magnesium alloys – A review. Part I – Pre-treatment and conversion coating // Materials. 2022. Vol. 15, No. 23. P. 8676.

184. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys // Polymers. 2023. Vol. 15, No. 14. P. 3035.

185. Al Zoubi W., Yoon D.K., Ko Y.G. Fabrication of heterocycles-inorganic materials for enhancing corrosion resistance // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 308. P. 113160.

186. Mingo B., Guo Y., Leiva-Garcia R., Connolly B.J., Matthews A., Yerokhin A. Smart functionalization of ceramic-coated AZ31 magnesium alloy // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. Vol. 12, No. 27. P. 30833–30846.

187. Yang S., Sun R., Chen K. Self-healing performance and corrosion resistance of phytic acid/cerium composite coating on microarc-oxidized magnesium alloy // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 428. P. 131198.

188. Zhang G., Wu L., Tang A., Ma Y., Song G.-L., Zheng D., Jiang B., Atrens A., Pan F. Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31 // Corrosion Science. 2018. Vol. 139. P. 370–382.

189. Gnedenkov S.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Kuznetsov Yu.I., Sergienko V.I. [Method of obtaining protective coatings on magnesium alloys]: Patent RU 2543580. No. 2013156183/02; appl. 17.12.2013; publ. 10.03.2015, Bull. 7. (In Russ.). [Гнеденков С.В., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л.,

Машталяр Д.В., Кузнецов Ю.И., Сергиенко В.И. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния: патент 2543580 РФ. № 2013156183/02; заявл. 17.12.2013; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 7.]

190. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 225. P. 112–118.
191. Luo H., Cai Q., He J., Wei B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3 on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Current Applied Physics. 2009. Vol. 9, No. 6. P. 1341–1346.
192. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, No. 5. P. 2135–2143.
193. Chen F., Zhou H., Yao B., Qin Z., Zhang Q. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201, No. 9-11, Spec. Iss. P. 4905–4908.
194. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protection properties of inhibitor-containing composite coatings on magnesium alloy // *Tsvetnye Metally*. 2015. No. 4. P. 33–38. (In Russ.). [Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // Цветные металлы. 2015. No. 4. С. 33–38.]
195. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Inhibitor-containing composite coatings on the magnesium alloys for the offshore structures equipment // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2016. Vol. 2016-Janua. P. 400–405.
196. Krishnakumar V., Ramasamy R. DFT studies and vibrational spectra of isoquinoline and 8-hydroxyquinoline // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2005. Vol. 61, No. 4. P. 673–683.
197. Kavitha R.J., Ravichandran K., Sankara Narayanan T.S.N. Deposition of strontium phosphate coatings on magnesium by hydrothermal treatment: Characteristics, corrosion resistance and bioactivity // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 745. P. 725–743.
198. Ur Rehman Z., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO_2 nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 726. P. 284–294.
199. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO–MgO–SiO_2 binary and ternary bioactive glasses // Vibrational Spectroscopy. 2008. Vol. 48, No. 1. P. 118–125.
200. Shi Z., Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, No. 1. P. 226–246.
201. Cao F., Shi Z., Hofstetter J., Uggowitzer P.J., Song G., Liu M., Atrens A. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ // Corrosion Science. 2013. Vol. 75. P. 78–99.
202. Wen L., Wang Y., Zhou Y., Guo L., Ouyang J.-H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, No. 1. P. 473–480.
203. Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang R., Wang F. Effect of phytic acid on the corrosion inhibition of composite film coated on Mg–Gd–Y alloy // Corrosion Science. 2013. Vol. 76. P. 129–141.
204. Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang F. Experimental study of corrosion protection of a three-layer film on AZ31B Mg alloy // Corrosion Science. 2012. Vol. 65. P. 367–375.
205. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling // Corrosion Science. 2003. Vol. 45, No. 6. P. 1243–1256.
206. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part 2: EIS interpretation of corrosion behaviour // Corrosion Science. 2003. Vol. 45, No. 6. P. 1257–1273.
207. Ko Y.G., Lee E.S., Shin D.H. Influence of voltage waveform on anodic film of AZ91 Mg alloy via plasma electrolytic oxidation: Microstructural characteristics and electrochemical responses // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 586. P. S357–S361.

208. Wu C.S., Zhang Z., Cao F.H., Zhang L.J., Zhang J.Q., Cao C.N. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253, No. 8. P. 3893–3898.

209. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.-H., Ke W. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, No. 11. P. 3845–3852.

210. Barchiche C.-E., Rocca E., Hazan J. Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202, No. 17. P. 4145–4152.

211. Zhang S., Li Q., Chen B., Yang X. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO_2 film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, No. 3. P. 870–877.

212. Yagi S., Sengoku A., Kubota K., Matsubara E. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte // Corrosion Science. 2012. Vol. 57. P. 74–80.

213. Duan H., Yan C., Wang F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, No. 11. P. 3785–3793.

214. Liu G.Y., Tang S., Li D., Hu J. Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids // Corrosion Science. 2014. Vol. 79. P. 206–214.

215. Chang L., Tian L., Liu W., Duan X. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment // Corrosion Science. 2013. Vol. 72. P. 118–124.

216. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications. 2018. 528 p.

217. Jangde A., Kumar S., Blawert C. Influence of glycerol on plasma electrolytic oxidation coatings evolution and on corrosion behaviour of coated AM50 magnesium alloy // Corrosion Science. 2019. Vol. 157. P. 220–246.

218. Arrabal R., Pardo A., Merino M.C., Mohedano M., Casajús P., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 11. P. 3738–3749.

219. Shen S., Zuo Y., Zhao X. The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy // Corrosion Science. 2013. Vol. 76. P. 275–283.

220. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, No. 6. P. 1697–1701.

221. Williams G., McMurray H.N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, No. 27. P. 7824–7833.

222. Lamaka S., Souto R.M., Ferreira M.G.S. In-situ visualization of local corrosion by Scanning Ion-selective Electrode Technique (SIET) // Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. 2010. Vol. 3. P. 2162–2173.

223. Yasakau K.A., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 112. P. 236–246.

224. Lamaka S.V., Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Monitoring local spatial distribution of Mg^{2+}, pH and ionic currents // Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10, No. 2. P. 259–262.

225. Gnedenkov S.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetsky I.M., Gnedenkov A.S. Composite coatings formed on PEO-layers using fluoroparaffin materials // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2019. Vol. 4. P. 3863–3867.

226. Andreeva D.V., Skorb E.V., Shchukin D.G. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, No. 7. P. 1954–1962.

227. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Serra R., Poznyak S.K., Ferreira M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability // Progress in Organic Coatings. 2007. Vol. 58, No. 2–3. P. 127–135.

228. Borisova D., Möhwald H., Shchukin D.G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection // ACS Nano. 2011. Vol. 5, No. 3. P. 1939–1946.

229. Falcón J.M., Batista F.F., Aoki I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 124. P. 109–118.

230. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys protected by polymer- and inhibitor-containing composite coating: Mechanism and kinetics // European Corrosion Congress, EUROCORR 2015. 2015. Vol. 2. P. 985–994.

231. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Isolated corrosion of MA8 alloy with inhibitorcontaining composite coating on the surface: kinetics, mechanism and protection // Tsvetnye Metally. 2015. No. 7. P. 49–54. (In Russ.). [Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Локальная коррозия сплава МА8 с ингибиторсодержащим композиционным покрытием на поверхности: кинетика, механизм и защита // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 49–54.]

232. Song G.L. Corrosion of magnesium alloys // Corrosion of Magnesium Alloys. 1st ed. Woodhead Publ., 2011. 640 p.

233. Cao F., Song G.-L., Atrens A. Corrosion and passivation of magnesium alloys // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 835–845.

234. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. New generation composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys // Vestnik of the FEB RAS. 2019. No. 6 (208). P. 58–69. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов // Вестник ДВО РАН. 2019. № 6. С. 58–69.]

235. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., et al. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 808. P. 151629.

236. Li S., Liu Y., Tian Z., Liu X., Han Z., Ren L. Biomimetic superhydrophobic and antibacterial stainless-steel mesh via double-potentiostatic electrodeposition and modification // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 403. P. 126355.

237. Abazari S., Shamsipur A., Bakhsheshi-Rad H.R. Reduced graphene oxide (RGO) reinforced Mg biocomposites for use as orthopedic applications: Mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 12. P. 3612–3627.

238. Zeng J., Ren L., Yuan Y., Wang Y., Zhao J., Zeng R., Yang K., Mei X. Short-term effect of magnesium implantation on the osteomyelitis modeled animals induced by Staphylococcus aureus // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2013. Vol. 24, No. 10. P. 2405–2416.

239. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Nouri M., Babaei K. Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 1. P. 81–96.

240. Tsakiris V., Tardei C., Clicinschi F.M. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, No. 6. P. 1884–1905.

241. Campoccia D., Montanaro L., Visai L., Corazzari T., Poggio C., Pegreffi F., Maso A., Pirini V., Ravaioli S., et al. Characterization of 26 Staphylococcus warneri isolates from orthopedic infections // The International Journal of Artificial Organs. 2010. Vol. 33, No. 9. P. 575–581.

242. Montanaro L., Testoni F., Poggi A., Visai L., Speziale P., Arciola C.R. Emerging pathogenetic mechanisms of the implant-related osteomyelitis by staphylococcus aureus // The International Journal of Artificial Organs. 2011. Vol. 34, No. 9. P. 781–788.

243. Anand R., Gill K.D., Mahdi A.A. Therapeutics of Alzheimer's disease: Past, present and future // Neuropharmacology. 2014. Vol. 76. P. 27–50.

244. Zheng H., Weiner L.M., Bar-Am O., Epsztejn S., Cabantchik Z.I., Warshawsky A., Youdim M.B.H., Fridkin M. Design, synthesis, and evaluation of novel bifunctional iron-chelators as potential agents for neuroprotection in Alzheimer's, Parkinson's, and other neurodegenerative diseases // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2005. Vol. 13, No. 3. P. 773–783.

245. Youdim M.B.H., Stephenson G., Shachar D.B. Ironing iron out in Parkinson's disease and other neurodegenerative diseases with iron chelators: A lesson from 6-hydroxydopamine and iron chelators, desferal and VK-28 // Annals of the New York Academy of Sciences. 2004. Vol. 1012, No. 1. P. 306–325.

246. Martirosyan A., Leonard S., Shi X., Griffith B., Gannett P., Strobl J. Actions of a histone deacetylase inhibitor NSC3852 (5-nitroso-8-quinolinol) link reactive oxygen species to cell differentiation and apoptosis in MCF-7 human mammary tumor cells // Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. 2006. Vol. 317, No. 2. P. 546–552.

247. Chan S.H., Chui C.H., Chan S.W., Kok S.H.L., Chan D., Tsoi M.Y.T., Leung P.H.M., Lam A.K.Y., Chan A.S.C., et al. Synthesis of 8-hydroxyquinoline derivatives as novel antitumor agents // ACS Medicinal Chemistry Letters. 2013. Vol. 4, No. 2. P. 170–174.

248. Shaw A.Y., Chang C.-Y., Hsu M.-Y., Lu P.-J., Yang C.-N., Chen H.-L., Lo C.-W., Shiau C.-W., Chern M.-K. Synthesis and structure-activity relationship study of 8-hydroxyquinoline-derived Mannich bases as anticancer agents // European Journal of Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 45, No. 7. P. 2860–2867.

249. Loenarz C., Schofield C.J. Expanding chemical biology of 2-oxoglutarate oxygenases // Nature Chemical Biology. 2008. Vol. 4, No. 3. P. 152–156.

250. Moon H., Han S., Park H., Choe J. Crystal structures of human FIH-1 in complex with quinol family inhibitors // Molecules and Cells. 2010. Vol. 29, No. 5. P. 471–474.

251. Hopkinson R.J., Tumber A., Yapp C., Chowdhury R., Aik W., Che K.H., Li X.S., Kristensen J.B.L., King O.N.F., et al. 5-Carboxy-8-hydroxyquinoline is a broad spectrum 2-oxoglutarate oxygenase inhibitor which causes iron translocation // Chemical Science. 2013. Vol. 4, No. 8. P. 3110.

252. Jacobsen J.A., Fullagar J.L., Miller M.T., Cohen S.M. Identifying chelators for metalloprotein inhibitors using a fragment-based approach // Journal of Medicinal Chemistry. 2011. Vol. 54, No. 2. P. 591–602.

253. Hanaya K., Suetsugu M., Saijo S., Yamato I., Aoki S. Potent inhibition of dinuclear zinc(II) peptidase, an aminopeptidase from Aeromonas proteolytica, by 8-quinolinol derivatives: inhibitor design based on Zn^{2+} fluorophores, kinetic, and X-ray crystallographic study // JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 17, No. 4. P. 517–529.

254. Mekouar K., Mouscadet J.-F., Desmaële D., Subra F., Leh H., Savouré D., Auclair C., D'Angelo J. Styrylquinoline derivatives: A new class of potent HIV-1 integrase inhibitors that block HIV-1 replication in CEM cells // Journal of Medicinal Chemistry. 1998. Vol. 41, No. 15. P. 2846–2857.

255. Serrao E., Debnath B., Otake H., Kuang Y., Christ F., Debyser Z., Neamati N. Fragment-based discovery of 8-hydroxyquinoline inhibitors of the HIV-1 integrase-lens epithelium-derived growth factor/p75 (IN-LEDGF/p75) interaction // Journal of Medicinal Chemistry. 2013. Vol. 56, No. 6. P. 2311–2322.

256. Musiol R., Jampilek J., Buchta V., Silva L., Niedbala H., Podeszwa B., Palka A., Majerz-Maniecka K., Oleksyn B., et al. Antifungal properties of new series of quinoline derivatives // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2006. Vol. 14, No. 10. P. 3592–3598.

257. Eweas A.F., Allam G., Abuelsaad A.S.A., Alghamdi A.H., Maghrabi I.A. Design, synthesis, anti-schistosomal activity and molecular docking of novel 8-hydroxyquinoline-5-sufonyl 1,4-diazepine derivatives // Bioorganic Chemistry. 2013. Vol. 46, No. 1. P. 17–25.

258. Pandey A.K., Sharma R., Shivahare R., Arora A., Rastogi N., Gupta S., Chauhan P.M.S. Synthesis of perspicamide A and related diverse analogues: Their bioevaluation as potent antileishmanial agents // Journal of Organic Chemistry. 2013. Vol. 78, No. 4. P. 1534–1546.

259. Capodagli G.C., Sedhom W.G., Jackson M., Ahrendt K.A., Pegan S.D. A oncompetitive inhibitor for mycobacterium tuberculosis 's class iia fructose 1,6-bisphosphate Aldolase // Biochemistry. 2014. Vol. 53, No. 1. P. 202–213.

260. Caglič D., Krutein M.C., Bompiani K.M., Barlow D.J., Benoni G., Pelletier J.C., Reitz A.B., Lairson L.L., Houseknecht K.L., et al. Identification of clinically viable quinolinol inhibitors of botulinum neurotoxin A light chain // Journal of Medicinal Chemistry. 2014. Vol. 57, No. 3. P. 669–676.

261. Song Y., Xu H., Chen W., Zhan P., Liu X. 8-Hydroxyquinoline: a privileged structure with a broad-ranging pharmacological potential // MedChemComm. 2015. Vol. 6, No. 1. P. 61–74.

262. Duarte C., Barreiro E., Fraga C. Privileged structures: A useful concept for the rational design of new lead drug candidates // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 7, No. 11. P. 1108–1119.

263. Zhan P., Li D., Li J., Chen X., Liu X. Benzimidazole heterocycle as a privileged scaffold in antiviral agents // Mini-Reviews in Organic Chemistry. 2012. Vol. 9, No. 4. P. 397–410.

264. Passos T.F., Souza M.T., Zanotto E.D., de Souza C.W.O. Bactericidal activity and biofilm inhibition of F18 bioactive glass against Staphylococcus aureus // Materials Science and Engineering: C. 2021. Vol. 118. P. 111475.

265. Patil D., Overland M., Stoller M., Chatterjee K. Bioinspired nanostructured bactericidal surfaces // Current Opinion in Chemical Engineering. 2021. Vol. 34. P. 100741.

266. Luque-Agudo V., Fernández-Calderón M.C., Pacha-Olivenza M.A., Pérez-Giraldo C., Gallardo-Moreno A.M., González-Martín M.L. The role of magnesium in biomaterials related infections // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2020. Vol. 191. P. 110996.

267. Chetan S., Vijayalakshmi U. A systematic review of the interaction and effects generated by antimicrobial metallic substituents in bone tissue engineering // Metallomics. 2020. Vol. 12, No. 10. P. 1458–1479.

268. Pompa L., Rahman Z.U., Munoz E., Haider W. Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys // Materials Science and Engineering: C. 2015. Vol. 49. P. 761–768.

269. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // Materials Science and Engineering: B. 2011. Vol. 176, No. 20. P. 1600–1608.

270. Wagener V., Virtanen S. Protective layer formation on magnesium in cell culture medium // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 63. P. 341–351.

271. Xin Y., Jiang J., Huo K., Tang G., Tian X., Chu P.K. Corrosion resistance and cytocompatibility of biodegradable surgical magnesium alloy coated with hydrogenated amorphous silicon // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2009. Vol. 89A, No. 3. P. 717–726.

272. Mei D., Wang C., Nienaber M., Pacheco M., Barros A., Neves S., Reis R.L., Zhu S., Bohlen J., et al. Corrosion behavior of Mg wires for ureteral stent in artificial urine solution // Corrosion Science. 2021. Vol. 189. P. 109567.

273. Ding W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials // Regenerative Biomaterials. 2016. Vol. 3, No. 2. P. 79–86.

274. Zhang L.-C., Xu M., Hu Y.-D., Gao F., Gong T., Liu T., Li X., Pan C.-J. Biofunctionization of biodegradable magnesium alloy to improve the in vitro corrosion resistance and biocompatibility // Applied Surface Science. 2018. Vol. 451. P. 20–31.

275. Chalisgaonkar R. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 26. P. 1060–1071.

276. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, No. 11. P. 4561–4573.

277. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, No. 7. P. 2919–2934.

278. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, No. 5. P. 1680–1692.

279. Barak M.M., Lieberman D.E., Hublin J.-J. A Wolff in sheep's clothing: Trabecular bone adaptation in response to changes in joint loading orientation // Bone. 2011. Vol. 49, No. 6. P. 1141–1151.

280. Chatterjee S., Saxena M., Padmanabhan D., Jayachandra M., Pandya H.J. Futuristic medical implants using bioresorbable materials and devices // Biosensors and Bioelectronics. 2019. Vol. 142. P. 111489.

281. Bahmani A., Arthanari S., Shin K.S. Corrosion behavior of Mg–Mn–Ca alloy: Influences of Al, Sn and Zn // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. Vol. 7, No. 1. P. 38–46.

282. Bertolini R., Bruschi S., Ghiotti A. Large strain extrusion machining under cryogenic cooling to enhance corrosion resistance of magnesium alloys for biomedical applications // Procedia Manufacturing. 2018. Vol. 26. P. 217–227.

283. Bertolini R., Bruschi S., Ghiotti A., Pezzato L., Dabalà M. Large strain extrusion machining of magnesium alloys for biomedical applications // Procedia CIRP. 2018. Vol. 71. P. 105–110.

284. Ratna Sunil B., Sampath Kumar T.S., Chakkingal U., Nandakumar V., Doble M., Devi Prasad V., Raghunath M. In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 59. P. 356–367.

285. Denkena B., Lucas A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining processes // CIRP Annals. 2007. Vol. 56, No. 1. P. 113–116.

286. Zhang C.Z., Zhu S.J., Wang L.G., Guo R.M., Yue G.C., Guan S.K. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion // Materials & Design. 2016. Vol. 96. P. 54–62.

287. Salahshoor M., Guo Y.B. Surface integrity of magnesium-calcium implants processed by synergistic dry cutting-finish burnishing // Procedia Engineering. 2011. Vol. 19. P. 288–293.

288. Li N., Zheng Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review // Journal of Materials Science & Technology. 2013. Vol. 29, No. 6. P. 489–502.

289. Hong K., Park H., Kim Y., Knapek M., Minárik P., Máthis K., Yamamoto A., Choe H. Mechanical and biocorrosive properties of magnesium-aluminum alloy scaffold for biomedical applications // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2019. Vol. 98. P. 213–224.

290. Wan Y., Xiong G., Luo H., He F., Huang Y., Zhou X. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy // Materials and Design. 2008. Vol. 29, No. 10. P. 2034–2037.

291. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., et al. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, No. 2. P. 626–640.

292. Liu C., Ren Z., Xu Y., Pang S., Zhao X., Zhao Y. Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: A review // Scanning. 2018. Vol. 2018. P. 1–15.

293. Matias T.B., Asato G.H., Ramasco B.T., Botta W.J., Kiminami C.S., Bolfarini C. Processing and characterization of amorphous magnesium based alloy for application in biomedical implants // Journal of Materials Research and Technology. 2014. Vol. 3, No. 3. P. 203–209.

294. Monfared A., Ghaee A., Ebrahimi-Barough S. Preparation and characterization of crystallized and relaxed amorphous Mg-Zn-Ca alloy ribbons for nerve regeneration application // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. Vol. 489. P. 71–76.

295. Guan R., Cipriano A.F., Zhao Z., Lock J., Tie D., Zhao T., Cui T., Liu H. Development and evaluation of a magnesium–zinc–strontium alloy for biomedical applications – Alloy processing, microstructure, mechanical properties, and biodegradation // Materials Science and Engineering: C. 2013. Vol. 33, No. 7. P. 3661–3669.

296. Feyerabend F., Fischer J., Holtz J., Witte F., Willumeit R., Drücker H., Vogt C., Hort N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, No. 5. P. 1834–1842.

297. Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 65. P. 188–193.

298. Rahman M., Li Y., Wen C. Realization and characterization of double-layer Ca-P coating on WE43 Mg alloy for biomedical applications // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 398. P. 126091.

299. Cui L.-Y., Cheng S.-C., Liang L.-X., Zhang J.-C., Li S.-Q., Wang Z.-L., Zeng R.-C. In vitro corrosion resistance of layer-by-layer assembled polyacrylic acid multilayers induced Ca–P coating on magnesium alloy AZ31 // Bioactive Materials. 2020. Vol. 5, No. 1. P. 153–163.

300. Abdelkebir K., Morin-Grognet S., Gaudière F., Coquerel G., Labat B., Atmani H., Ladam G. Biomimetic layer-by-layer templates for calcium phosphate biomineralization // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, No. 9. P. 3419–3428.

301. Pan H., Yang H., Tang X., Niu J., Xiang Z., Song Y., Lu W. Effect of Ca/P ratio on the structural and corrosion properties of biomimetic CaP coatings on ZK60 magnesium alloy // Materials Science and Engineering C. 2017. Vol. 72. P. 676–681. DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.132

302. Chunyan Z., Shiyu Z., Xinpeng L., Hongchuan H. Microstructure and corrosion properties of calcium phosphate coating on magnesium alloy prepared by hydrothermal treatment at various pH values // Rare Metal Materials and Engineering. 2018. Vol. 47, No. 10. P. 2993–2999.

303. Su Y., Li K., Wang J. Microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of sprayed Ca-P coating for micropatterning carbon/carbon substrate surface // Ceramics International. 2020. Vol. 46, No. 6. P. 7374–7387.

304. Zhang S., Liu Q., Li L., Bai Y., Yang B. The controllable lanthanum ion release from Ca-P coating fabricated by laser cladding and its effect on osteoclast precursors // Materials Science and Engineering: C. 2018. Vol. 93. P. 1027–1035.

305. Su Y., Li K., Zhu X., Wang C., Zhang Y. Microwave-hydrothermal method post-treatment of sprayed Ca-P coating // Ceramics International. 2019. Vol. 45, No. 1. P. 874–884.

306. Su Y., Li K., Hou X., He S. Surface defects repairing of sprayed Ca-P coating by the microwave-hydrothermal method // Ceramics International. 2018. Vol. 44, No. 17. P. 21699–21709.

307. Etminanfar M.R., Khalil-Allafi J., Montaseri A., Vatankhah-Barenji R. Endothelialization and the bioactivity of Ca-P coatings of different Ca/P stoichiometry electrodeposited on the Nitinol superelastic alloy // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 62. P. 28–35.

308. Yang X., Zhang B., Lu J., Chen J., Zhang X., Gu Z. Biomimetic Ca-P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256, No. 9. P. 2700–2704.
309. LeGeros J.P., Lin S.J., Mijares D., Dimaano F., LeGeros R.Z. Electrochemically deposited calcium phosphate coating on titanium alloy substrates. 2005. P. 247–250. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.247
310. Tan L.L., Wang Q., Geng F., Xi X.S., Qiu J.H., Yang K. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2010. Vol. 20, No. 2. P. s648–s654.
311. Wan P., Tan L., Yang K. Surface modification on biodegradable magnesium alloys as orthopedic implant materials to improve the bio-adaptability: A review // Journal of Materials Science & Technology. 2016. Vol. 32, No. 9. P. 827–834.
312. Matykina E., Garcia I., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Sancho J., Merino M.C., Pardo A. Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy // Applied Surface Science. 2016. Vol. 389. P. 810–823.
313. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., Blawert C., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L., et al. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 315. P. 454–467.
314. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca- and P-containing electrolyte and resulting coatings // Applied Surface Science. 2014. Vol. 316. P. 558–567.
315. Li L.-Y., Cui L.-Y., Zeng R.-C., Li S.-Q., Chen X.-B., Zheng Y., Kannan M.B. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // Acta Biomaterialia. 2018. Vol. 79. P. 23–36.
316. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. Multifunctional coatings with self-healing effect on ma8 magnesium alloy // Chemical Engineering. 2024. Vol. 25 (5). P. 162–474. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Многофункциональные покрытия с эффектом самозалечивания на сплаве магния МА8 // Химическая технология. 2024. Vol. 25, № 5. С. 162–474.]
317. Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // Biomaterials. 2006. Vol. 27, No. 18. P. 3413–3431.
318. Sun J., Zhu Y., Meng L., Chen P., Shi T., Liu X., Zheng Y. Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance // Acta Biomaterialia. 2016. Vol. 45. P. 387–398.
319. Blacklock J., Sievers T.K., Handa H., You Y.Z., Oupický D., Mao G., Möhwald H. Cross-linked bioreducible layer-by-layer films for increased cell adhesion and transgene expression // Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 114, No. 16. P. 5283–5291.
320. Vandrovcova M., Douglas T.E.L., Mróz W., Musial O., Schaubroeck D., Budner B., Syroka R., Dubruel P., Bacakova L. Pulsed laser deposition of magnesium-doped calcium phosphate coatings on porous polycaprolactone scaffolds produced by rapid prototyping // Materials Letters. 2015. Vol. 148. P. 178–183.
321. Wong H.M., Zhao Y., Leung F.K.L., Xi T., Zhang Z., Zheng Y., Wu S., Luk K.D.K., Cheung K.M.C., et al. Functionalized polymeric membrane with enhanced mechanical and biological properties to control the degradation of magnesium alloy // Advanced Healthcare Materials. 2017. Vol. 6, No. 8. P. 1601269.
322. Domingos M., Intranuovo F., Gloria A., Gristina R., Ambrosio L., Bártolo P.J., Favia P. Improved osteoblast cell affinity on plasma-modified 3-D extruded PCL scaffolds // Acta Biomaterialia. 2013. Vol. 9, No. 4. P. 5997–6005.
323. Dash T.K., Konkimalla V.B. Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review // Journal of Controlled Release. 2012. Vol. 158, No. 1. P. 15–33.
324. Li L.H., Sankara Narayanan T.S.N., Kim Y.K., Kong Y.M., Park I.S., Bae T.S., Lee M.H. Deposition of microarc oxidation-polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants // Thin Solid Films. 2014. Vol. 562. P. 561–567.
325. Zomorodian A., Garcia M.P., Moura e Silva T., Fernandes J.C.S., Fernandes M.H., Montemor M.F. Biofunctional composite coating architectures based on polycaprolactone and nanohydroxyapatite for controlled corrosion activity and enhanced biocompatibility of magnesium AZ31 alloy // Materials Science and Engineering: C. 2015. Vol. 48, No. 1. P. 434–443. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.027

326. Mavis B., Demirtaş T.T., Gümüşderelioğlu M., Gündüz G., Çolak Ü. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate // Acta Biomaterialia. 2009. Vol. 5, No. 8. P. 3098–3111.

327. Xu W., Yagoshi K., Koga Y., Sasaki M., Niidome T. Optimized polymer coating for magnesium alloy-based bioresorbable scaffolds for long-lasting drug release and corrosion resistance // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2018. Vol. 163. P. 100–106.

328. Wong H.M., Yeung K.W.K., Lam K.O., Tam V., Chu P.K., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants // Biomaterials. 2010. Vol. 31, No. 8. P. 2084–2096.

329. Xu L., Yamamoto A. Characteristics and cytocompatibility of biodegradable polymer film on magnesium by spin coating // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2012. Vol. 93. P. 67–74.

330. Abdal-hay A., Dewidar M., Lim J.K. Biocorrosion behavior and cell viability of adhesive polymer coated magnesium based alloys for medical implants // Applied Surface Science. 2012. Vol. 261. P. 536–546.

331. Shi Z., Liu M., Atrens A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 2. P. 579–588.

332. Maki Y., Kashiwagi S., Kimizuka Y. Laser vaccine adjuvants: Light-augmented immune responses // Vaccine. 2021. Vol. 39, No. 46. P. 6805–6812.

333. Katdare A., Thakkar S., Dhepale S., Khunt D., Misra M. Fatty acids as essential adjuvants to treat various ailments and their role in drug delivery: A review // Nutrition. 2019. Vol. 65. P. 138–157.

334. Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders // Neurochemistry International. 2016. Vol. 95. P. 75–84. https://doi.org/10.1016/j.neuint.2016.02.014

335. Kelm G.R., Wickett R.R. The role of fatty acids in cosmetic technology // Fatty Acids. 2017. P. 385–404.

336. Yuan Y., Zhang N., Tao W., Cao X., He Y. Fatty acids as phase change materials: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 29. P. 482–498. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.107

337. Pantoja M., Alvarado T., Cakmak M., Cavicchi K.A. Stearic acid infused polyurethane shape memory foams // Polymer. 2018. Vol. 153. P. 131–138.

338. Ahmad M.U. Fatty acids: Chemistry, Synthesis, and Applications. American Oil Chemists' Society, 2017. 593 p.

339. Patti A., Lecocq H., Serghei A., Acierno D., Cassagnau P. The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Vol. 96. P. 1–33.

340. Shaki H., Vasheghani-Farahani E., Ganji F., Jafarzadeh-Holagh S., Taebnia N., Dolatshahi-Pirouz A. A self assembled dextran-stearic acid-spermine nanocarrier for delivery of rapamycin as a hydrophobic drug // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2021. Vol. 66. P. 102768.

341. Öztürk A.A., Aygül A., Şenel B. Influence of glyceryl behenate, tripalmitin and stearic acid on the properties of clarithromycin incorporated solid lipid nanoparticles (SLNs): Formulation, characterization, antibacterial activity and cytotoxicity // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2019. Vol. 54. P. 101240.

342. Khalifeh S., Burleigh T.D. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants // Journal of Magnesium and Alloys. 2018. Vol. 6, No. 4. P. 327–336.

343. Zhang L., Mohammed E.A.A., Adriaens A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 56–64.

344. Zhou Y.Y., Du Y.Z., Wang L., Yuan H., Zhou J.P., Hu F.Q. Preparation and pharmacodynamics of stearic acid and poly (lactic-co-glycolic acid) grafted chitosan oligosaccharide micelles for 10-hydroxycamptothecin // International Journal of Pharmaceutics. 2010. Vol. 393, No. 1–2. P. 144–152.

345. Robson H., Craig D.Q.M., Deutsch D. An investigation into the release of cefuroxime axetil from taste-masked stearic acid microspheres. III. The use of DSC and HSDSC as means of characterising the interaction of the microspheres with buffered media // International Journal of Pharmaceutics. 2000. Vol. 201, No. 2. P. 211–219.

346. Feng Y., Chen S., Frank Cheng Y. Stearic acid modified zinc nano-coatings with superhydrophobicity and enhanced antifouling performance // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 340. P. 55–65.

347. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic Acid/CeO_2 bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 834. P. 155210.

348. Hu C., Xie X., Ren K. A facile method to prepare stearic acid-TiO_2/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 882. P. 160636.

349. Shi S.C., Peng Y.Q. Preparation and tribological studies of stearic acid-modified biopolymer coating // Progress in Organic Coatings. 2020. Vol. 138. P. 105304.

350. Zhang Q., Wan Y., Li Y., Yang S., Yao W. Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate // Applied Surface Science. 2013. Vol. 280. P. 545–549.

351. Calvo B., Cepeda E.A. Solubilities of stearic acid in organic solvents and in azeotropic solvent mixtures // Journal of Chemical and Engineering Data. 2008. Vol. 53, No. 3. P. 628–633.

352. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Effect of stearic acid on corrosion inhibition in magnesium-based materials // Tsvetnye Metally. 2023. No. 11. P. 53–61. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Влияние стеариновой кислоты на ингибирование процесса коррозии материалов на основе магния // Цветные металлы. 2023. № 11. С. 53–61.]

353. Noubigh A. Stearic acid solubility in mixed solvents of (water + ethanol) and (ethanol + ethyl acetate): Experimental data and comparison among different thermodynamic models // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 296. P. 112101.

354. Smith G.P.S., McLaughlin A.W., Clarkson A.N., Gordon K.C., Walker G.F. Raman microscopic imaging of electrospun fibers made from a polycaprolactone and polyethylene oxide blend // Vibrational Spectroscopy. 2017. Vol. 92. P. 27–34.

355. Mantecón-Oria M., Diban N., Berciano M.T., Rivero M.J., David O., Lafarga M., Tapia O., Urtiaga A. Hollow fiber membranes of PCL and PCL/graphene as scaffolds with potential to develop in vitro blood- brain barrier models // Membranes. 2020. Vol. 10, No. 8. P. 1–18.

356. Kotula A.P., Snyder C.R., Migler K.B. Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via Raman spectroscopy // Polymer. 2017. Vol. 117. P. 1–10.

357. Muñoz-Escobar A., Reyes-López S.Y. Antifungal susceptibility of Candida species to copper oxide nanoparticles on polycaprolactone fibers (PCL-CuONPs) // PLoS ONE. 2020. Vol. 15, No. 2. P. 0228864.

358. Unalan I., Slavik B., Buettner A., Goldmann W.H., Frank G., Boccaccini A.R. Physical and antibacterial properties of peppermint essential oil loaded poly (ε-caprolactone) (PCL) electrospun fiber mats for wound healing // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2019. Vol. 7. P. 00346.

359. Ermeydan M.A., Cabane E., Hass P., Koetz J., Burgert I. Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly(ε-caprolactone) grafting into the cell walls // Green Chemistry. 2014. Vol. 16, No. 6. P. 3313–3321.

360. Hartman O., Zhang C., Adams E.L., Farach-Carson M.C., Petrelli N.J., Chase B.D., Rabolt J.F. Biofunctionalization of electrospun PCL-based scaffolds with perlecan domain IV peptide to create a 3-D pharmacokinetic cancer model // Biomaterials. 2010. Vol. 31, No. 21. P. 5700–5718.

361. Kister G., Cassanas G., Bergounhon M., Hoarau D., Vert M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-co-ε-caprolactone by Raman spectroscopy // Polymer. 2000. Vol. 41, No. 3. P. 925–932.

362. Taddei P., Tinti A., Fini G. Vibrational spectroscopy of polymeric biomaterials // Journal of Raman Spectroscopy. 2001. Vol. 32, No. 8. P. 619–629.

363. Baranowska-Korczyc A., Warowicka A., Jasiurkowska-Delaporte M., Grześkowiak B., Jarek M., Maciejewska B.M., Jurga-Stopa J., Jurga S. Antimicrobial electrospun poly(ε-caprolactone) scaffolds for gingival fibroblast growth // RSC Advances. 2016. Vol. 6, No. 24. P. 19647–19656.

364. Parsaie A., Mohammadi-Khanaposhtani M., Riazi M., Tamsilian Y. Magnesium stearate-coated superhydrophobic sponge for oil/water separation: Synthesis, properties, application // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 251. P. 117105.

365. De Veij M., Vandenabeele P., De Beer T., Remon J.P., Moens L. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients // Journal of Raman Spectroscopy. 2009. Vol. 40, No. 3. P. 297–307.

366. Eshelman E., Daly M.G., Slater G., Dietrich P., Gravel J.F. An ultraviolet Raman wavelength for the in-situ analysis of organic compounds relevant to astrobiology // Planetary and Space Science. 2014. Vol. 93–94. P. 65–70.

367. Mars K., Lioe D.X., Kawahito S., Yasutomi K., Kagawa K., Yamada T., Hashimoto M. Label-free biomedical imaging using high-speed lock-in pixel sensor for stimulated Raman scattering // Sensors (Switzerland). 2017. Vol. 17, No. 11. P. 2581.

368. Lothenbach B., Nied D., L'Hôpital E., Achiedo G., Dauzères A. Magnesium and calcium silicate hydrates // Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 77. P. 60–68.

369. Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Atrens A. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X=Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr // Corrosion Science. 2013. Vol. 76. P. 60–97.

370. Vaghefinazari B., Wang C., Mercier D., Mei D., Seyeux A., Marcus P., Blawert C., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L. Adverse effect of 2,5PDC corrosion inhibitor on PEO coated magnesium // Corrosion Science. 2021. Vol. 192. P. 109830.

371. Mei D., Lamaka S.V., Lu X., Zheludkevich M.L. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review // Corrosion Science. 2020. Vol. 171. P. 108722.

372. Matsuda T., Jadhav N., Kashi K.B., Jensen M., Suryawanshi A., Gelling V.J. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules // Progress in Organic Coatings. 2016. Vol. 90. P. 425–430.

373. An K., Sui Y., Wang Y., Qing Y., Long C., Liu X., Shang Y., Liu C. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 653. P. 129874.

374. Guo J., Liu X., Du K., Guo Q., Wang Y., Liu Y., Feng L. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31 // Materials Letters. 2020. Vol. 260. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126912

375. Zahedi Asl V., Zhao J., Anjum M.J., Wei S., Wang W., Zhao Z. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 821. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153248

376. Zimou J., Nouneh K., Hsissou R., El-Habib A., Gana L. El, Talbi A., Beraich M., Lotfi N., Addou M. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO_2 thin films // Materials Science in Semiconductor Processing. 2021. Vol. 135. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106049

377. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. Raman study of CeO_2: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects // Physical Review B. 1993. Vol. 48, No. 1. https://doi.org/10.1103/physrevb.48.178

378. Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di Bartolomeo E. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO_2 : New insight on the role of dopants for CO_2 activation // Journal of CO_2 Utilization. 2019. Vol. 30. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.006

379. Strenaer R., Guhel Y., Brocero G., Gaquière C., Boudart B. Self-heating temperature measurement in AlInN/GaN HEMTs by using CeO_2 and TiO_2 micro-Raman thermometers // Microelectronics Reliability. 2022. Vol. 138. P. 114693. https://doi.org/10.1016/j.microrel.2022.114693

380. Boudellioua H., Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution // Applied Surface Science. 2019. Vol. 473. P. 449–460.

381. Loridant S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts // Catalysis Today. 2021. Vol. 373. P. 98–111.

382. Uekawa N., Kobayashi M., Kojima T. Photochromic property of cerium oxide nanoparticles prepared by dialysis of solution of cerium nitrate // Results in Chemistry. 2022. Vol. 4. P. 100506.

383. Ma X., Lu P., Wu P. Structural, optical and magnetic properties of CeO_2 nanowires with nonmagnetic Mg_2+doping // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 734. P. 22–28.

384. Wang P., Meng F., Gao C., Xie W., Wang J., Li A. Structural, morphological and optical characteristics of fusiform Co-doped CeO_2 via a facile hydrothermal method // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29, No. 13. P. 11482–11488.

385. Kumar P., Ahmad B., Chand F., Asokan K. Magnetic and electronic structures of Co ion implanted CeO_2 thin films // Applied Surface Science. 2018. Vol. 452. P. 217–222.

386. Murugan R., Vijayaprasath G., Thangaraj M., Mahalingam T., Rajendran S., Arivanandhan M., Loganathan A., Hayakawa Y., Ravi G. Defect assisted room temperature ferromagnetism on rf sputtered Mn doped CeO_2 thin films // Ceramics International. 2017. Vol. 43, No. 1. P. 399–406.

387. Zapata F., García-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 189. P. 535–542.

388. Yang Y., He C., Dianyu E, Yang W., Qi F., Xie D., Shen L., Peng S., Shuai C. Mg bone implant: Features, developments and perspectives // Materials & Design. 2020. Vol. 185. P. 108259.

389. Kumar S., Katyal P., Chaudhary R.N., Singh V. Assessment of factors influencing bio-corrosion of magnesium based alloy implants: A review // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 56. P. 2680–2689.

390. Rahman M., Li Y., Wen C. HA coating on Mg alloys for biomedical applications: A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, No. 3. P. 929–943.

391. Amiri H., Mohammadi I., Afshar A. Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 311. P. 182–190.

392. Sharma M.K., Jang Y., Kim J., Kim H., Jung J.P. Plasma electrolytic oxidation in surface modification of metals for electronics // Journal of Welding and Joining. 2014. Vol. 32, No. 3. P. 27–33. https://doi.org/10.5781/jwj.2014.32.3.27.

393. Stojadinović S. Plasma electrolytic oxidation of metals // Journal of the Serbian Chemical Society. 2013. Vol. 78, No. 5. P. 713–716.

394. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 334. P. 29–42.

395. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. New hybrid coatings for degradation rate control of MA8 magnesium alloy // Chemical Engineering. 2023. Vol. 24 (11). P. 402–414. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Новые гибридные покрытия для контроля скорости деградации магниевого сплава МА8 // Химическая технология. 2023. Vol. 24, № 11. С. 402–414.]

396. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Oleate-containing biocompatible coatings for protection of biodegradable magnesium implants // Tsvetnye Metally. 2023. No. 9. P. 37–45. (In Russ.). [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Олеатсодержащие биосовместимые покрытия для защиты биодеградируемых магниевых имплантатов // Цветные металлы. 2023. № 9. С. 37–45.]

397. Sun M., Matthews A., Yerokhin A. Plasma electrolytic oxidation coatings on cp-Mg with cerium nitrate and benzotriazole immersion post-treatments // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 344. P. 330–341.

398. Choi S.H., Park T.G. Hydrophobic ion pair formation between leuprolide and sodium oleate for sustained release from biodegradable polymeric microspheres // International Journal of Pharmaceutics. 2000. Vol. 203, No. 1–2. P. 193–202.

399. Kameshima Y., Sasaki H., Isobe T., Nakajima A., Okada K. Synthesis of composites of sodium oleate/Mg-Al-ascorbic acid-layered double hydroxides for drug delivery applications // International Journal of Pharmaceutics. 2009. Vol. 381, No. 1. P. 34–39.

400. Sun S., Cui F., Kawashima Y., Liang N., Zhang L., Shi K., Yu Y. A novel insulin-sodium oleate complex for oral administration: Preparation, characterization and in vivo evaluation // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2008. Vol. 18, No. 4. P. 239–243.

401. Wang Y., Zuo Y., Tang Y. Inhibition effect and mechanism of sodium oleate on passivation and pitting corrosion of steel in simulated concrete pore solution // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 167. P. 197–204.

402. Luo H., Guan Y.C., Han K.N. Inhibition of mild steel corrosion by sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium oleate in acidic solutions // Corrosion. 1998. Vol. 54, No. 8. P. 619–627.

403. Chirkunov A.A., Rakoch A.G., Monakhova E.V., Gladkova A.A., Khabibullina Z.V., Ogorodnikova V.A., Serdechnova M., Blawert C., Kuznetsov Y.I., et al. Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings

containing sodium oleate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2019. Vol. 8, No. 4. P. 1170–1188.

404. Dhanasekaran N.P.D., Muthuvelu K.S., Arumugasamy S.K. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials // Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. P. 795–809.
405. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Vyalyi I.E., Imshinetskii I.M., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kul'chin Yu.N. Anticorrosion protection of magnesium obtained by direct laser deposition. // Vestnik of the FEB RAS. 2018. No. 5. P. 103–112. (In Russ.). [Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Вялый И.Е., Имшинецкий И.М., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кульчин Ю.Н. Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. С. 103–112.]
406. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Gordienko P.S., Iwatsubo S., Matsui A. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 145, No. 1–3. P. 146–151.
407. Lin M., Nemcova A., Voevodin A.A., Korenyi-Both A., Liskiewicz T.W., Laugel N., Matthews A., Yerokhin A. Surface characteristics underpinning fretting wear performance of heavily loaded duplex chameleon/PEO coatings on Al // Tribology International. 2021. Vol. 154. P. 106723.
408. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Llamazares Y., Matykina E., Yerokhin A., Pardo A. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // Applied Surface Science. 2018. Vol. 433. P. 653–667.
409. Yerokhin A., Parfenov E.V., Matthews A. In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 301. P. 54–62.
410. Wieduwilt F., Lenth C., Ctistis G., Plachetka U., Möller M., Wackerbarth H. Evaluation of an on-site surface enhanced Raman scattering sensor for benzotriazole // Scientific Reports. 2020. Vol. 10, No. 1. P. 8260.
411. Chan H.Y.H., Weaver M.J. Vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy // Langmuir. 1999. Vol. 15, No. 9. P. 3348–3355.
412. Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., D'Cunha R., Mukherjee T. Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: A molecular orientational study // Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. Vol. 60, No. 1–2. P. 25–29.
413. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO_2 binary and ternary bioactive glasses // Vibrational Spectroscopy. 2008. Vol. 48, No. 1. P. 118–125.
414. Suga K., Kondo D., Otsuka Y., Okamoto Y., Umakoshi H. Characterization of aqueous oleic acid/oleate dispersions by fluorescent probes and Raman spectroscopy // Langmuir. 2016. Vol. 32, No. 30. P. 7606–7612.
415. Milsom A., Squires A.M., Boswell J.A., Terrill N.J., Ward A.D., Pfrang C. An organic crystalline state in ageing atmospheric aerosol proxies: Spatially resolved structural changes in levitated fatty acid particles // Atmospheric Chemistry and Physics. 2021. Vol. 21, No. 19. P. 15003–15021.
416. Zhu G., Zhang T., Chen M., Yao K., Huang X., Zhang B., Li Y., Liu J., Wang Y., et al. Bone physiological microenvironment and healing mechanism: Basis for future bone-tissue engineering scaffolds // Bioactive Materials. 2021. Vol. 6, No. 11. P. 4110–4140.
417. Jang I.G., Kim I.Y. Computational study of Wolff's law with trabecular architecture in the human proximal femur using topology optimization // Journal of Biomechanics. 2008. Vol. 41, No. 11. P. 2353–2361.
418. Wagener V., Virtanen S. Influence of electrolyte composition (simulated body fluid vs. Dulbecco's modified Eagle's medium), temperature, and solution flow on the biocorrosion behavior of commercially pure Mg // Corrosion. NACE International, 2017. Vol. 73, No. 12. P. 1413–1422.
419. Zhukova Yu.L. [Preparation and properties study of superelastic Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr alloys for medical application]: thesis … Cand. of Sci. (Chemistry). The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 2013. (In Russ.). [Жукова Ю.Л. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения: дис. … канд. хим. наук. М., Национальный исслед. технол. университет «МИСиС», 2013.]

420. Chen Q., Lu X., Serdechnova M., Wang C., Lamaka S., Blawert C., Zheludkevich M.L., Wang F. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container // Corrosion Science. 2022. Vol. 209. P. 110785.

421. Li J., He N., Li J., Fu Q., Feng M., Jin W., Li W., Xiao Y., Yu Z., et al. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 439. P. 128442.

422. Shulha T., Serdechnova M., Lamaka S. V., Lu X., Feiler C., Blawert C., Zheludkevich M.L. Corrosion inhibitors intercalated into layered double hydroxides prepared *in situ* on AZ91 magnesium alloys: Structure and protection ability // ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. Vol. 15, No. 4. P. 6098–6112.

423. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides. 2005. 87 p.

424. Xu Z., Wu Y., Zhang Z., Wang Y., Hu J., Ma Y., Zhang Z., Huang H., Wei J., et al. A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete // Journal of Building Engineering. 2023. Vol. 70. P. 106303.

425. Kasneryk V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L. LDH has been grown: What is next? Overview on methods of post-treatment of LDH conversion coatings // Applied Clay Science. 2023. Vol. 232. P. 106774.

426. Pan S.-Q., Zhang F., Wen C., Zeng R.-C. Advances in Mg–Al-layered double hydroxide steam coatings on Mg alloys: A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 5. P. 1505–1518.

427. Karim A.V., Hassani A., Eghbali P., Nidheesh P.V. Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2022. Vol. 26, No. 1. P. 100965.

428. Wan L., Wang P. Recent progress on self-supported two-dimensional transition metal hydroxides nanosheets for electrochemical energy storage and conversion // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46, No. 12. P. 8356–8376.

429. Williams G.R., Khan A.I., O'Hare D. Mechanistic and kinetic studies of guest ion intercalation into layered double hydroxides using time-resolved, in-situ X-ray powder diffraction // Layered Double Hydroxides. 2005. P. 161–192. https://doi.org/10.1007/430_002

430. Pillado B., Mingo B., del Olmo R., Matykina E., Kooijman A.M., Gonzalez-Garcia Y., Arrabal R., Mohedano M. LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 201–216.

431. Li J., Luo M., Chen Z., Zhuang E., Yu B., Chen Y., Nong Y. Anti-corrosion mechanism of MgAl-LDHs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions // Construction and Building Materials. 2023. Vol. 363. P. 129882.

432. Wang D., Zhu Q., Su Y., Li J., Wang A., Xing Z. Preparation of MgAlFe-LDHs as a deicer corrosion inhibitor to reduce corrosion of chloride ions in deicing salts // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 174. P. 164–174.

433. Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K. Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 298, No. 2. P. 624–628.

434. Tabish M., Zhao J., Wang J., Anjum M.J., Qiang Y., Yang Q., Mushtaq M.A., Yasin G. Improving the corrosion protection ability of epoxy coating using CaAl LDH intercalated with 2-mercaptobenzothiazole as a pigment on steel substrate // Progress in Organic Coatings. 2022. Vol. 165. P. 106765.

435. Rodriguez J., Bollen E., Nguyen T.D., Portier A., Paint Y., Olivier M.-G. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel // Progress in Organic Coatings. 2020. Vol. 149. P. 105894.

436. Shulha T., Serdechnova M., Iuzviuk M.H., Zobkalo I.A., Karlova P., Scharnagl N., Wieland D.C.F., Lamaka S.V., Yaremchenko A.A., et al. In situ formation of LDH-based nanocontainers on the surface of AZ91 magnesium alloy and detailed investigation of their crystal structure // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1268–1285.

437. Li C.-Y., Gao L., Fan X.-L., Zeng R.-C., Chen D.-C., Zhi K.-Q. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31 // Bioactive Materials. 2020. Vol. 5, No. 2. P. 364–376.

438. Zhang G., Wu L., Serdechnova M., Tang A., Wang C., Blawert C., Pan F., Zheludkevich M.L. In-situ LDHs growth on PEO coatings on AZ31 magnesium alloy for active protection: Roles of PEO composition and conversion solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 7. P. 2376-2391. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.001

439. Mohedano M., Serdechnova M., Starykevich M., Karpushenkov S., Bouali A.C., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth // Materials & Design. 2017. Vol. 120. P. 36–46.

440. Bokati Sabet K., Dehghanian C. Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. Vol. 6, No. 2. P. 1613–1624.

441. Wan S., Miao C.-H., Wang R.-M., Zhang Z.-F., Dong Z.-H. Enhanced corrosion resistance of copper by synergetic effects of silica and BTA codoped in polypyrrole film // Progress in Organic Coatings. 2019. Vol. 129. P. 187–198.

442. Wang J., Zhao J., Tabish M., Shi F., Fan B., Peng L., Cheng Q. Intelligent anticorrosion coating based on mesostructured BTA@$mCeO_2$/g-C_3N_4 nanocomposites for inhibiting the filiform corrosion of Zn-Mg-Al coated steel // Corrosion Science. 2023. Vol. 221. P. 111331.

443. Nóvoa X.R., Pérez C. The use of smart coatings for metal corrosion control // Current Opinion in Electrochemistry. 2023. Vol. 40. P. 101324.

444. Chen G., Jin B., Li Y., He Y., Luo J. A smart healable anticorrosion coating with enhanced loading of benzotriazole enabled by ultra-highly exfoliated graphene and mussel-inspired chemistry // Carbon. 2022. Vol. 187. P. 439–450.

445. Chen G., Jin B., Li Y., Zhang Z., He Y., Luo J. Controllable group tailoring enables enhanced pH-responsive behaviors of polydopamine delivery system in smart self-healing anticorrosion coatings // Progress in Organic Coatings. 2022. Vol. 170. P. 106989.

446. Zahedi Asl V., Zhao J., Palizdar Y., Junaid Anjum M. Influence of pH value and Zn/Ce cations ratio on the microstructures and corrosion resistance of LDH coating on AZ31 // Corrosion Communications. 2022. Vol. 5. P. 73–86.

447. Ogawa M., Kaiho H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles // Langmuir. 2002. Vol. 18, No. 11. P. 4240–4242.

448. Chen Y., Wu L., Yao W., Wu J., Xie Z., Yuan Y., Jiang B., Pan F. In situ growth of Mg-Zn-Al LDHs by ZIF-8 carrying Zn source and micro-arc oxidation integrated coating for corrosion and protection of magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 451. P. 129032.

449. Yoganandan G., Pradeep Premkumar K., Balaraju J.N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 270. P. 249–258.

450. Chen Y., Yang Y., Zhang T., Zhang W., FuhuiWang, Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L. Interaction effect between different constituents in silicate-containing electrolyte on PEO coatings on Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 825–836.

451. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 1999. Vol. 1, No. 1. P. 11–33.

452. Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Tsvetnikov A.K., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Cold-sprayed composite metal-fluoropolymer coatings for alloy protection against corrosion and wear // Materials. 2023. Vol. 16, No. 3. P. 918.

453. Rodriguez J., Mouanga M., Roobroeck A., Cossement D., Mirisola A., Olivier M.-G. Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte // Corrosion Science. 2018. Vol. 132. P. 56–67.

454. Lu X., Ma J., Mohedano M., Pillado B., Arrabal R., Qian K., Li Y., Zhang T., Wang F. Ca-based sealing of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91 Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 417. P. 127220.

455. Qian K., Li W., Lu X., Han X., Jin Y., Zhang T., Wang F. Effect of phosphate-based sealing treatment on the corrosion performance of a PEO coated AZ91D mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, No. 4. P. 1328–1340.

456. Zhang X., Zhang Y., Lv Y., Dong Z., Hashimoto T., Zhou X. Enhanced corrosion resistance of AZ31 Mg alloy by one-step formation of PEO/Mg-Al LDH composite coating // Corrosion Communications. 2022. Vol. 6. P. 67–83.

457. Lujun Z., Hongzhan L., Qingmei M., Jiangbo L., Zhengxian L. The mechanism for tuning the corrosion resistance and pore density of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg alloy with fluoride addition // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 8. P. 2823–2832. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.10.007

458. Shi Y., Li J., Wang H., Teng H. Study on corrosion properties and microstructure of PEO coatings formed on AZ31 Mg alloy // International Journal of Electrochemical Science. 2020. Vol. 15, No. 6. P. 5846–5859.

459. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review // Corrosion Science. 2018. Vol. 144. P. 74–88.

460. Ashraf Ismail N., Moussa A.M., Kahraman R., Shakoor R.A. Study on the corrosion behavior of polymeric nanocomposite coatings containing halloysite nanotubes loaded with multicomponent inhibitor // Arabian Journal of Chemistry. 2022. Vol. 15, No. 9. P. 104107.

461. Adsul S.H., Siva T., Sathiyanarayanan S., Sonawane S.H., Subasri R. Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 609–620.

462. Lisuzzo L., Cavallaro G., Milioto S., Lazzara G. Halloysite nanotubes filled with salicylic acid and sodium diclofenac: effects of vacuum pumping on loading and release properties // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2021. Vol. 11, No. 4. P. 663–673.

463. Zheng H., Mei J., Liu F., Chen L., Li F., Zeng Q., Wang J.J. Preparation and characterization of carvacrol essential oil-loaded halloysite nanotubes and their application in antibacterial packaging // Food Packaging and Shelf Life. 2022. Vol. 34. P. 100972.

464. Wu W.X., Wang W.P., Lin H.C. A study on corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings doped with 2-aminobenzimidazole loaded halloysite nanotubes on AZ31 magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 416. P. 127116.

465. Qureshi A., Habib S., Nawaz M., Shakoor R.A., Kahraman R., Ahmed E.M. Modified halloysite nanotubes decorated with Ceria for synergistic corrosion inhibition of Polyolefin based smart composite coatings // Applied Clay Science. 2023. Vol. 233. P. 106827.

466. Lisuzzo L., Cavallaro G., Pasbakhsh P., Milioto S., Lazzara G. Why does vacuum drive to the loading of halloysite nanotubes? The key role of water confinement // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 547. P. 361–369.

467. Ibrahim E.E., Chipara D.M., Thapa R., Lozano K., Chipara M. Raman spectroscopy of isotactic polypropylene-halloysite nanocomposites // Journal of Nanomaterials. 2012. Vol. 2012. P. 1–8.

468. Frost R.L. Intercalation of halloysite: A Raman spectroscopic study // Clays and Clay Minerals. 1997. Vol. 45, No. 4. P. 551–563.

469. Pacheco M., Aroso I.M., Silva J.M., Lamaka S.V., Bohlen J., Nienaber M., Letzig D., Lima E., Barros A.A., et al. Understanding the corrosion of Mg alloys in in vitro urinary tract conditions: A step forward towards a biodegradable metallic ureteral stent // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 11. P. 4301–4324. https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.10.002

470. Dai W.B., Yuan L.X., Li C.Y., He D., Jia D.W., Zhang Y.M. The effect of surface roughness of the substrate on fatigue life of coated aluminum alloy by micro-arc oxidation // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 765. P. 1018–1025.

471. Ji S., Weng Y., Wu Z., Ma Z., Tian X., Fu R.K.Y., Lin H., Wu G., Chu P.K., et al. Excellent corrosion resistance of P and Fe modified micro-arc oxidation coating on Al alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 710. P. 452–459.

472. Truong P. Van, Bo N. Van, Minh N. Van, Anh N.V., Suresh Kumar G., Shkir M. Investigation of corrosion and wear resistance of PEO coated D16T aluminium alloys in the marine tropical climate conditions // Materials Chemistry and Physics. 2022. Vol. 290. P. 126587.

473. Xue W., Wu X., Li X., Tian H. Anti-corrosion film on 2024/SiC aluminum matrix composite fabricated by microarc oxidation in silicate electrolyte // Journal of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 425, No. 1–2. P. 302–306.

474. Zhu M., Song Y., Liu Z., Xu D., Dong K., Han E.-H. Optimization of thermal control and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy by frequency alteration // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 446. P. 128797.

475. Wang P., Wu T., Xiao Y.T., Pu J., Guo X.Y. Effects of $Ce(SO_4)_2$ concentration on the properties of micro-arc oxidation coatings on ZL108 aluminum alloys // Materials Letters. 2016. Vol. 182. P. 27–31.

476. Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments // Advanced Engineering Materials. 2006. Vol. 8, No. 6. P. 511–533.

477. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of carbon nanotubes into micro-coatings film formed on aluminum alloy via plasma electrolytic oxidation // Materials Letters. 2011. Vol. 65, No. 14. P. 2269–2273.

478. Tang Y., Wu F., Fang L., Ruan H., Hu J., Zeng X., Zhang S., Luo H., Zhou M. Effect of deposition sequence of MgAl-LDH and SiO_2@PDMS layers on the corrosion resistance of robust superhydrophobic/self-healing multifunctional coatings on magnesium alloy // Progress in Organic Coatings. 2023. Vol. 174, November 2022. P. 107299.

479. Feng L., Xing R., Wei Q., Yang Y., Li G., Liu F. Improvement in corrosion protective performance of polyacrylate coating based on corrosion inhibitors microcapsules // Materials Letters. 2023. Vol. 331, September 2022. P. 133514. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133514

480. Zeng Q., Min X., Luo Z., Dai H., Liao B. In-situ preparation of superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxide coatings for corrosion protection of aluminum alloy // Materials Letters. 2022. Vol. 328, August. P. 133077.

481. Samaei A., Chaudhuri S. Role of zirconium conversion coating in corrosion performance of aluminum alloys: An integrated first-principles and multiphysics modeling approach // Electrochimica Acta. 2022. Vol. 433, February. P. 141195.

482. Zhu M., Song Y., Dong K., Shan D., Han E.-H. Correlation between the transient variation in positive/negative pulse voltages and the growth of PEO coating on 7075 aluminum alloy // Electrochimica Acta. 2022. Vol. 411. P. 140056.

483. Nadimi M., Dehghanian C., Etemadmoghadam A. Influence of SiO_2 nanoparticles incorporating into ceramic coatings generated by PEO on aluminium alloy: Morphology, adhesion, corrosion, and wear resistance // Materials Today Communications. 2022. Vol. 31. P. 103587.

484. Rao Y., Wang Q., Oka D., Ramachandran C.S. On the PEO treatment of cold sprayed 7075 aluminum alloy and its effects on mechanical, corrosion and dry sliding wear performances thereof // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 383. P. 125271.

485. Lu C., Shi P., Yang J., Jia J., Xie E., Sun Y. Effects of surface texturing on the tribological behaviors of PEO/PTFE coating on aluminum alloy for heavy-load and long-performance applications // Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9, No. 6. P. 12149–12156.

486. Lu C., Feng X., Yang J., Jia J., Yi G., Xie E., Sun Y. Influence of surface microstructure on tribological properties of PEO-PTFE coating formed on aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 127–134.

487. Pezzato L., Rigon M., Martucci A., Brunelli K., Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 366. P. 114–123.

488. Zehra T., Fattah-alhosseini A., Kaseem M. Surface properties of plasma electrolytic oxidation coating modified by polymeric materials: A review // Progress in Organic Coatings. 2022. Vol. 171. P. 107053.

489. Babaei K., Fattah-alhosseini A., Molaei M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review // Surfaces and Interfaces. 2020. Vol. 21. P. 100677.

490. Asan G., Asan A. Inhibitor effect of nicotinamide on corrosion of aluminum // Journal of Molecular Structure. 2020. Vol. 1201. P. 127184.

491. Coelho L.B., Fava E.B., Kooijman A.M., Gonzalez-Garcia Y., Olivier M.G. Molybdate as corrosion inhibitor for hot dip galvanised steel scribed to the substrate: A study based on global and localised electrochemical approaches // Corrosion Science. 2020. Vol. 175, April. P. 108893.

492. Yuan Q., Cheng R., Zou S., Ding C., Liu H., Wang Y., Yang D., Xiao X., Jiang Q., et al. Isatin thiosemicarbazone derivatives as inhibitors against corrosion of AA6060 aluminium alloy in acidic chloride medium: Substituent

effects // Journal of Materials Research and Technology. Korea Institute of Oriental Medicine. 2020. Vol. 9, No. 5. P. 11935–11947.

493. Sanni O., Ren J., Jen T.-C. Agro-industrial wastes as corrosion inhibitor for 2024-T3 aluminum alloy in hydrochloric acid medium // Results in Engineering. 2022. Vol. 16, September. P. 100676.
494. Tabish M., Yasin G., Anjum M.J., Malik M.U., Zhao J., Yang Q., Manzoor S., Murtaza H., Khan W.Q. Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications // Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 10. P. 390–421.
495. Castro Y., Özmen E., Durán A. Integrated self-healing coating system for outstanding corrosion protection of AA2024 // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 387, February. P. 125521.
496. Verma C., Rhee K.Y., Quraishi M.A., Ebenso E.E. Pyridine based N-heterocyclic compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A review // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2020. Vol. 117, No. 2. P. 265–277.
497. Kumar A., Kumar J., Nishtha. Natural gums as corrosion inhibitor: A review // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 64. P. 141–146.
498. Ouakki M., Galai M., Cherkaoui M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 345. P. 117815.
499. Brycki B., Szulc A. Gemini surfactants as corrosion inhibitors. A review // Journal of Molecular Liquids. 2021. Vol. 344. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117686
500. El-Azabawy O.E., Higazy S.A., Al-Sabagh A.M., Abdel-Rahman A.A.H., Nasser N.M., Khamis E.A. Studying the temperature influence on carbon steel in sour petroleum media using facilely-designed Schiff base polymers as corrosion inhibitors // Journal of Molecular Structure. 2023. Vol. 1275. P. 134518.
501. Zhang A., Wang Y., Wang H. Preparation of inorganic-polymer nano-emulsion inhibitor for corrosion resistance of steel reinforcement for concrete // Alexandria Engineering Journal. 2023. Vol. 66, March. P. 537–542. https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.11.020
502. El Mazyani A., Chafi M., Essahli M. Assessment of AA5005 aluminum alloy corrosion resistance by Direct Blue 15 inhibitor in sodium chloride medium // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 37. P. 3882–3888.
503. Verma C., Quraishi M.A., Rhee K.Y. Aqueous phase polymeric corrosion inhibitors: Recent advancements and future opportunities // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 348. P. 118387.
504. Shahini M.H., Ramezanzadeh B., Mohammadloo H.E. Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views // Journal of Molecular Liquids. 2021. Vol. 325. P. 115110.
505. Hung H.M., Linh D.K., Chinh N.T., Duc L.M., Trung V.Q. Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants // Progress in Organic Coatings. 2019. Vol. 131, March. P. 407–416.
506. Liu X., Wang J., Hu W. Synthesis, inhibition behavior and recycling of Fe_3O_4@ZnAl-MoO_4 LDH nanocomposite inhibitor // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 801. P. 489–501.
507. Nguyen T.D., Nguyen A.S., Tran B.A., Vu K.O., Tran D.L., Phan T.T., Scharnagl N., Zheludkevich M.L., To T.X.H. Molybdate intercalated hydrotalcite/graphene oxide composite as corrosion inhibitor for carbon steel // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 399, July. P. 126165.
508. Nnaji N., Nwaji N., Mack J., Nyokong T. Ball-type phthalocyanines and reduced graphene oxide nanoparticles as separate and combined corrosion inhibitors of aluminium in HCl // Journal of Molecular Structure. 2021. Vol. 1236. P. 130279. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130279
509. Padash R., Sajadi G.S., Jafari A.H., Jamalizadeh E., Rad A.S. Corrosion control of aluminum in the solutions of NaCl, HCl and NaOH using 2,6-dimethylpyridine inhibitor: Experimental and DFT insights // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 244, January. P. 122681.
510. Wang D., Wu M., Ming J., Shi J. Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion behaviour of AA6061 aluminium alloy in simulated concrete pore solutions // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 270. P. 121463.
511. Wu M., Ma H., Shi J. Beneficial and detrimental effects of molybdate as an inhibitor on reinforcing steels in saturated $Ca(OH)_2$ solution: Spontaneous passivation // Cement and Concrete Composites. 2021. Vol. 116, June 2020. P. 103887.

512. Farahani M., Yousefnia H., Seyedraoufi Z.S., Shajari Y. The effect of benzotriazole gradual change on the corrosion performance of nanocomposite multilayer self-healing coating based on Titania-Alumina-Benzotriazole on AA7075 // Ceramics International. 2019. Vol. 45, No. 13. P. 16584–16590.

513. Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Poznyak S.K., Ferreira M.G.S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, No. 12. P. 3368–3383.

514. Çuğ H., Cevik E., Sun Y., Türen Y.H.A. Effect of Mg addition on thermal conductivity of Al/B4C composites // ICENC 2016: Book of proceedings. Sarajevo, 2016. P. 2526–2529.

515. Krishnakumar V., Xavier R.J. FT Raman and FT-IR spectral studies of 3-mercapto-1,2,4-triazole // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. Vol. 60, No. 3. P. 709–714.

516. Subashchandrabose S., Krishnan A.R., Saleem H., Thanikachalam V., Manikandan G., Erdogdu Y. FT-IR, FT-Raman, NMR spectral analysis and theoretical NBO, HOMO-LUMO analysis of bis(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)ethane by ab initio HF and DFT methods // Journal of Molecular Structure. 2010. Vol. 981, No. 1–3. P. 59–70.

517. Sherif E.S.M., Erasmus R.M., Comins J.D. Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. Vol. 309, No. 2. P. 470–477.

518. Meng S., Zhao Y., Xue J., Zheng X. Environment-dependent conformation investigation of 3-amino-1,2,4-triazole (3-AT): Raman spectroscopy and density functional theory // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 190. P. 478–485.

519. An S., Meng S., Xue J., Wang H., Zheng X., Zhao Y. UV–Vis, Raman spectroscopic and density functional theoretical studies on microsolvation 1, 2, 4-triazole-3-thione clusters // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. Vol. 258. P. 119762.

520. Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Taryba M.G., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, No. 19. P. 5401–5406.

521. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // Materials. 2018. Vol. 11, No. 11. P. 2177.

522. Finšgar M., Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 9. P. 2737–2749.

Список условных сокращений и обозначений

Сокращения и условные обозначения

Сокращение или условное обозначение	Значение
ω	угловая частота
2θ	двойной брэгговский угол при съемке РФА-спектра
8HQ	8-оксихинолин
β_a	тафелевский угол наклона анодного участка поляризационной кривой
β_c	тафелевский угол наклона катодного участка поляризационной кривой
$\Delta j_{лок}$	максимальная разница плотности тока между значениями в анодной и катодной области образца
ΔpH	максимальная разница значений pH в анодной и катодной областях
ΔW	скорость потери массы материала при выдержке в коррозионной среде
θ	фазовый угол
χ^2	критерий хи-квадрат (статистический критерий для проверки гипотезы)
ATMg	образец магния, полученный по аддитивной технологии
BTA	бензотриазол
CPE	constant phase element, элемент постоянного сдвига фаз
E	электродный потенциал
E_C	потенциал коррозии
$E_{св}$	энергия связи
EIS	электрохимическая импедансная спектроскопия
f	частота сигнала при снятии импедансного спектра
FumNa	фумарат натрия
GIXRD	метод рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения, grazing incidence X-ray diffractometry
GliNa	гликолят натрия
GluNa	глюконат натрия
HA, HAP	гидроксиапатит
HBSS	Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса
I	плотность тока

I_C	плотность тока коррозии
j	мнимая единица
L	индуктивность
LEV	алгоритм Левенберга–Марквардта
L_{C2}	критическая нагрузка, при которой происходит отслаивание участков покрытия, появление трещин и сколов возле края следа индентора
L_{C3}	критическая нагрузка, при которой происходит пластичное истирание покрытия до подложки
АМг3	сплав алюминия, масс.%: Mg – 3,8; Si – 0,8; Mn – 0,6; Fe – до 0,5; Ti, Cu, Zn – каждый до 0,1; Al – остальное
МА20	сплав магния, масс.%: Zn – 1,25; Ce – 0,2; Zr – 0,1; Si – 0,05; Mn – 0,04; Fe – 0,04; Cu – 0,03; Al – 0,02; Ni – 0,005; Be – 0,002; Mg – остальное
МА8	сплав магния, масс.%: Mn – 1,3–2,2; Ce – 0,15–0,35; Zn – до 0,3; Si – до 0,1; Al – до 0,1; Fe – до 0,05; Cu – до 0,05; Ni – до 0,007; Be – до 0,002; Mg – остальное
MEM	minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium, минимальная необходимая среда, среда для культивирования клеток млекопитающих
$Mg(8HQ)_2$	оксихинолинат магния
Mg–0,8Ca	кальциево-магниевый сплав, масс.%: Ca – 0,8; Mg – остальное
MRSA	метициллинрезистентный золотистый стафилококк
n	экспоненциальный коэффициент
NaOl	олеат натрия
OCP	потенциал разомкнутой цепи, метод измерения электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода
PDP	потенциодинамическая поляризация
P_H	скорость коррозионной деградации образца согласно волюмометрическому методу
P_I	скорость коррозионной деградации образца согласно PDP-методу
P_W	скорость коррозионной деградации образца согласно гравиметрическому методу
Q	коэффициент *CPE*, или постоянная *CPE*
Q_1	коэффициент *CPE*, описывающий емкость внешнего слоя покрытия/пленки
Q_2	коэффициент *CPE*, описывающий емкость внутреннего слоя покрытия/пленки; емкость двойного электрического слоя
R	сопротивление
R_1	сопротивление внешнего слоя покрытия/пленки

R_2	сопротивление внутреннего слоя покрытия/пленки; сопротивление переносу заряда
R_P	поляризационное сопротивление
R_s	сопротивление электролита
SA	золотистый стафилококк (*S. aureus*)
Sal	салицилальдоксим
SIET	scanning ion-selective electrode technique, метод сканирующего ионоселективного электрода
SVET	scanning vibrating electrode technique, метод сканирующего вибрирующего зонда
V_H	скорость выделения водорода
V_{H_2}	объем выделившегося водорода
Z, $\|Z\|$	импеданс, модуль импеданса
Z_{CPE}	импеданс элемента *CPE*
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГНТ	галлуазитные нанотрубки
ГНТт	протравленные галлуазитные нанотрубки с увеличенным внутренним диаметром
ГП	гибридное покрытие – ПЭО-покрытие, импрегнированное ингибитором и полимером
ГФ-электролит	электролит, содержащий глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3, 7 г/л)
КП	композиционное покрытие – ПЭО-покрытие, импрегнированное ингибитором или полимером
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)
КУ	контактный угол/ угол смачивания
ЛПН	метод лазерной порошковой наплавки
МДО	микродуговое оксидирование
НКЭ	насыщенный каломельный электрод
ПВДФ	поливинилиденфторид
ПКЛ	поликапролактон
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование, способ обработки металла
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СДГ	слоистые двойные гидроксиды
СДГ(Б)-р	порошок MgAl-СДГ, импрегнированный бензотриазолом одновременно с синтезом СДГ
СДГ-р	порошок MgAl-СДГ без ингибитора коррозии
СДГ-Б-р	порошок MgAl-СДГ, импрегнированный бензотриазолом; BTA добавляли после синтеза СДГ
СК	стеариновая кислота
СФ-электролит	электролит, содержащий метасиликат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, 15–20 г/л) и фторид натрия (NaF, 5 г/л)
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИ	эффективность действия ингибитора
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема

Обозначения сформированных покрытий

Покрытие	Тип покрытия/вид обработки образца
ATMg+ГП Б-П ATMg+ГП ОН-П	импрегнирование базового ПЭО-слоя (на образце магния, полученном по аддитивной технологии) бензотриазолом (0,1 М) или олеатом натрия (0,1 М) из водного раствора и последующее нанесение слоя поликапролактона (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ATMg+ГП-ГНТт-BTA ATMg+ГП-ГНТт-Б	двукратная обработка образца ATMg с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ATMg+КП Б/ОН	обработка образца ATMg с ПЭО-слоем бензотриазолом или олеатом натрия из водного раствора (0,1 М)
ATMg+ПЭО	ПЭО-покрытие, сформированное на образце магния, полученном по аддитивной технологии
ГП	гибридное покрытие (композиционное ингибиторсодержащее покрытие + полимер) на металле или сплаве
ГП-1ИА/1ИД	одностадийная обработка ПЭО-слоя раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в ацетоне/дихлорметане
ГП-1СП	одностадийная двукратная обработка ПЭО-слоя в растворе дихлорметана, содержащем стеариновую кислоту (0,1 М) и поликапролактон (60 г/л)
ГП-2СП	последовательная обработка ПЭО-слоя в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (0,1 М), а затем двукратно в растворе поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане

ГП-8HQ+ПВДФ	импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином (3 г/л в щелочном растворе) и последующее нанесение поливинилиденфторида (6 масс.% раствор)
ГП-8HQ+УПТФЭ (1х/3х)	импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином (3 г/л в щелочном растворе) и последующее нанесение ультрадисперсного политетрафторэтилена (15% суспензия). 1х, 3х – кратность операции нанесения полимера
ГП-Б 005(П) ГП-Б 01(П)	одностадийная обработка ПЭО-слоя в растворе бензотриазола (0,05 М или 0,1 М) и поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане
ГП-Б 005-П ГП-Б 01-П	обработка ПЭО-слоя в водном растворе бензотриазола (0,05 М или 0,1 М) и последующее нанесение слоя поликапролактона (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-Б-24-П	ПЭО-покрытие на сплаве алюминия, обработанное водным раствором бензотриазола (0,05 М) в течение 24 ч и последующее нанесение поливинилиденфторида (в метилпирролидоне в соотношении 1:20) методом распыления
ГП-ГНТ-ВТА ГП-ГНТ-Б	двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ГП-ГНТт-ВТА ГП-ГНТт-Б	двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% раствор поликапролактона в дихлорметане
ГП-ИД	обработка ПЭО-слоя в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) и последующее нанесение поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане
ГП-НЦ005 ГП-НЦ01	обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия и последующее нанесение слоя поликапролактона (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-ОН 005(П) ГП-ОН 01(П)	одностадийная обработка ПЭО-слоя в растворе олеата натрия (0,05 М или 0,1 М) и поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане
ГП-ОН 005-П ГП-ОН 01-П	обработка ПЭО-образца в водном растворе олеата натрия (0,05 М или 0,1 М) и последующее нанесение слоя поликапролактона (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-Т-24-П	ПЭО-покрытие на сплаве алюминия, обработанное водным раствором 1,2,4-триазола (0,05 М) в течение 24 ч, с последующим нанесением поливинилиденфторида (в метилпирролидоне в соотношении 1:20) методом распыления
ГФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в ГФ-электролите (содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и метасиликат натрия)
КП	композиционное покрытие, импрегнация ПЭО-слоя ингибитором или полимером
КП-А/Д	композиционное покрытие без ингибитора, обработка раствором поликапролактона (30 и 60 г/л) в ацетоне или дихлорметане

КП-Б 005 КП-Б 01	ПЭО-покрытие, обработанное водным раствором бензотриазола (0,05 М или 0,1 М)
КП-Б-005/1/2/24	обработка ПЭО-образца в водном растворе бензотриазола (0,05 М) в течение 0,5, 1, 2 и 24 ч
КП-ГНТ	двукратная обработка ПЭО-образца в суспензии: 5 масс.% ГНТ без ингибитора + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
КП-НЦ005/01	ПЭО-образец, обработанный в водном растворе нитрата церия (0,05 М или 0,1 М)
КП-ОН 005/01	ПЭО-образец, обработанный в водном растворе олеата натрия (0,05 М или 0,1 М)
КП-П	для магниевого сплава – двукратная обработка ПЭО-образца в растворе поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане; для алюминиевого сплава – обработка ПЭО-образца поливинилиденфторидом (в метилпирролидоне в соотношении 1:20) методом распыления
КП-СВЭ	обработка ПЭО-образца в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1:1
КП-СД	обработка ПЭО-образца в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
КП-СЭ	обработка ПЭО-образца в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-Т-0,5/1/2/24	обработка ПЭО-образца из сплава алюминия в водном растворе 1,2,4-триазола (0,05 М) в течение 0,5, 1, 2 и 24 ч
ПЭО+8HQ	импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином
ПЭО+ПВДФ	нанесение поливинилиденфторида на ПЭО-слой
ПЭО+УПТФЭ (1х/3х)	нанесение ультрадисперсного политетрафторэтилена на ПЭО-слой. 1х, 3х – кратность операции нанесения полимера
ПЭО-И	обработка ПЭО-образца в щелочном растворе ингибитора 8-оксихинолина (3 г/л)
ПЭО-образец	образец с базовым ПЭО-покрытием
ПЭО-покрытие ПЭО-слой	базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования в ГФ- или СФ-электролите
ПЭО-СДГ	ПЭО-покрытие, содержащее слоистые двойные гидроксиды
ПЭО-СДГ(ВТА) ПЭО-СДГ(Б)	ПЭО-покрытие, содержащее СДГ с бензотриазолом. Синтез СДГ и пропитка ингибитором осуществлялись одновременно
ПЭО-СДГ-ВТА ПЭО-СДГ-Б	ПЭО-покрытие, содержащее СДГ и обработанное бензотриазолом. Синтез СДГ и пропитка ингибитором реализуются последовательно
СФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в электролите, содержащем метасиликат и фторид натрия

Андрей Сергеевич Гнеденков



Доктор химических наук, профессор Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток, *asgnedenkov@mail.ru*

Автор и соавтор более 190 научных работ, в том числе 17 авторских свидетельств и патентов РФ.

Andrey S. Gnedenkov

Doctor of Chemistry, Professor of Russian Academy of Science, Principal Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, *asgnedenkov@mail.ru*

Author and co-author of more than 190 scientific papers, including 17 copyright certificates and patents RF

Сергей Леонидович Синебрюхов



Доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, доцент, заместитель директора, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток, *sls@ich.dvo.ru*

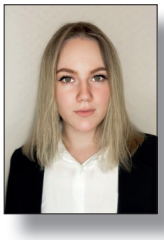
Автор и соавтор более 600 научных работ, в том числе более 60 авторских свидетельств и патентов РФ.

Sergey L. Sinebryukhov

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Science, Associate professor, Deputy director, Head of the laboratory, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, *sls@ich.dvo.ru*

Author and co-author of more than 600 scientific papers, including more than 60 copyright certificates and patents RF

Валерия Станиславовна Марченко



Младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, filonina.vs@gmail.com

Автор и соавтор более 30 научных работ, в том числе 6 патентов РФ.

Valeriia S. Marchenko

Junior Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, filonina.vs@gmail.com

Author and co-author of more than 30 scientific papers, including 6 patents RF

Алексей Дмитриевич Номеровский



Аспирант, младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, nomerovskii.ad@outlook.com

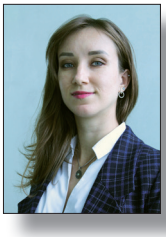
Автор и соавтор более 30 научных работ, в том числе патента РФ.

Alexey D. Nomerovskii

Postgraduate student, Junior Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, nomerovskii.ad@outlook.com

Author and co-author of more than 30 scientific papers, including patent RF.

Яна Игоревна Кононенко



Младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, yana1996i@mail.ru

Автор и соавтор более 10 научных работ, в том числе патента РФ.

Yana I. Kononenko

Junior Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, yana1996i@mail.ru

Author and co-author of more than 10 scientific papers, including patent RF

Валентин Иванович Сергиенко



Доктор химических наук, академик Российской академии наук, профессор, советник РАН, советник председателя ДВО РАН, научный руководитель ИХ ДВО РАН, заведующий отделом Института химии ДВО РАН, Владивосток, sergienkovi@yandex.ru

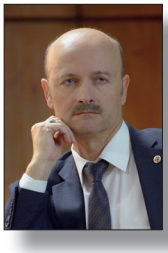
Автор и соавтор более 400 научных работ, в том числе более 20 авторских свидетельств и патентов РФ.

Valentin I. Sergienko

Doctor of Chemistry, Academician of Russian Academy of Science, Professor, Advisor to the RAS, Advisor to the Chairman of the Far Eastern Branch of the RAS, Scientific Director, Head of the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, sergienkovi@yandex.ru

Author and co-author of more than 400 scientific papers, including more than 20 copyright certificates and patents RF.

Сергей Васильевич Гнеденков



Доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, профессор, директор, заведующий отделом Института химии ДВО РАН, Владивосток, svg21@hotmail.com

Автор и соавтор более 700 научных работ, в том числе более 70 авторских свидетельств и патентов РФ.

Sergey V. Gnedenkov

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Science, Professor, Director, Head of the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, *svg21@hotmail.com*

Author and co-author of more than 700 scientific papers, including more than 60 copyright certificates and patents RF.

Научное издание

Гнеденков Андрей Сергеевич
Синебрюхов Сергей Леонидович
Марченко Валерия Станиславовна
Номеровский Алексей Дмитриевич
Кононенко Яна Игоревна
Сергиенко Валентин Иванович
Гнеденков Сергей Васильевич

Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия

Отпечатано с оригинал-макета,
выполненного в Институте химии ДВО РАН,
минуя редподготовку в издательстве

Дизайн Н.И. Семячкина
Редактор Г.Ф. Низяева
Оператор верстки Т.Л. Пинчук

Подписано в печать 14.03.2025
Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 22,3. Уч.-изд. л. 28,5.
Тираж 600 экз. Заказ № Т-717.

Институт химии ДВО РАН
690022 г. Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, 159

АО «Рекламно-издательский центр «ТЕХНОСФЕРА»

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета в типографии

АО «Т 8 Издательские Технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42