

30 Cycars Russian Elcademy of Sciences

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES FAR EASTERN BRANCH Institute of Chemistry FEB RAS

Andrey S. Gnedenkov, Sergey L. Sinebryukhov, Valeriia S. Filonina, Valentin I. Sergienko, Sergey V. Gnedenkov

Physicochemical bases of local

heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys

Edited by Sergey V. Gnedenkov

Moscow 2022 РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН

А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. С. Филонина, В. И. Сергиенко, С. В. Гнеденков

Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов

Под общей редакцией С. В. Гнеденкова

Москва 2022 Authors: A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, V. S. Filonina, V. I. Sergienko, S. V. Gnedenkov. *Edited by S. V. Gnedenkov*

Physicochemical bases of local heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys. Moscow: TECHNOSPHERA, 2022. – 424 p.: 287 fig., bibl. 877. – ISBN 978-5-94836-661-6. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6

The book summarizes extensive literature data and the results of author's research in the field of application of modern precision methods for studying the corrosion degradation of metals and alloys and the formation of protective coatings for various purposes using plasma electrolytic oxidation.

The mechanism of physicochemical processes that determine the electrochemical activity of materials (magnesium and aluminium alloys as an example) in conjunction with their heterogeneity (in composition, structure and morphology) has been established and studied at the microscale level; methods for the directed formation of anticorrosive multifunctional composite coatings, which expand the area of practical application of products for various industries have been developed.

For the first time, using local scanning electrochemical methods, the mechanism of heterogeneous corrosion of magnesium alloys in various media was studied at the microscale level; the influence of the heterogeneity of the composition of the alloy under study on its electrochemical behavior was proved; a decrease in the electrochemical activity of the magnesium alloy as a result of the formation of a protective PEO-coating was established. For the first time, the specificity of the corrosion process on the surface of MA8 and Mg–0.8Ca magnesium alloys in the cell culture medium (MEM) and in NaCl solution was determined; features of formation, heterogeneity in composition, morphology of the surface film on a magnesium alloy *in vitro* were revealed; the method of bioactive composite coating formation on the alloy was developed using PEO and subsequent electrophoretic deposition of superdispersed polytetrafluoroethylene. New methods of testing with the help of local scanning electrochemical methods have been developed and proposed.

Methods of protective anticorrosion coating formation on the surface of a magnesium alloy have been developed using PEO-layer impregnation with a corrosion inhibitor and a polymer. These protective coatings have the self-healing functions when damaged. The dependence of the inhibitor efficiency on the morphological/structural features of the formed coatings has been established. The level of protective properties, stages and mechanism of degradation of an alloy with a self-healing coating at the micro- and mesoscale levels are determined.

The correlation between the morphological structure, composition, electrochemical and mechanical properties of magnesium samples obtained by direct laser deposition is proved.

For the first time, the corrosion behavior, staging and mechanism of corrosion of a welded joint of 1579 aluminium alloy in NaCl solution were established; methods of coating formation on the surface of aluminium alloy 1579 have been developed to reduce the electrochemical activity of the welded joint zone; the effectiveness of anticorrosion protection and the change in the electrochemical parameters of the material at the micro- and mesoscale levels during the formation of the base and polymer-modified PEO-coatings are determined.

In general, the information presented in the monograph is focused on popularizing the application of modern methods for studying the corrosion degradation of materials for scientific and engineering workers, specialists in the field of physical chemistry, electrochemistry, corrosion protection of materials, as well as for senior students, post-graduate students and university professors. The results presented in the book can be recommended for use in organizations and research centers involved in the evaluation of corrosion properties, development, modification and implementation of protection methods for structural and functional metals and alloys.

> Reviewers: Academician of RAS Valery P. Meshalkin, Corresponding Member of RAS Mikhail I. Alymov

The work and publication were performed and financially supported by Russian Science Foundation (Grants No. 21-73-10148 – Chapters 2, 3; No. 20-13-00130 – Chapters 4, 5) 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(0205)-2022-0003 – Chapter 1).

ISBN 978-5-94836-661-6

© Team of authors, 2022 © Institute of Chemistry FEB RAS, 2022 © FEB RAS, 2022 © TECHNOSPHERA JSC, design, 2022 УДК 544.63 ББК 27.57 Г24

А. С. Гнеденков

Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. С. Филонина, В. И. Сергиенко, С. В. Гнеденков; под общ. ред. С. В. Гнеденкова. – Москва : ТЕХНОСФЕРА, 2022. – 424 с.: илл. 287, библиогр. 877 назв. ISBN 978-5-94836-661-6.

В книге обобщены обширные литературные данные и результаты авторских исследований в области применения современных прецизионных методов изучения коррозионной деградации металлов и сплавов и формирования защитных покрытий различного назначения на основе плазменного электролитического оксидирования.

На примере магниевых и алюминиевых сплавов установлен и изучен на микроуровне механизм физико-химических процессов, обусловливающих электрохимическую активность материалов во взаимосвязи с их гетерогенностью (по составу, структуре и морфологии); разработаны способы направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий, расширяющих область практического применения изделий для различных областей промышленности.

Впервые с использованием локальных сканирующих электрохимических методов изучен на микроуровне механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов в различных средах; доказано влияние неоднородности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение; установлено снижение электрохимической активности магниевого сплава в результате формирования защитного ПЭО-покрытия. Впервые определена специфика протекания процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов МА8 и Мg—0,8Са в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в растворе NaCl; выявлены особенности формирования, гетерогенность по составу, морфология поверхностной пленки на магниевом сплаве *in vitro*; разработан способ формирования биоактивного композиционного покрытия на сплаве с использованием ПЭО и последующего электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена. Разработаны и предложены новые методики проведения испытаний с помощью локальных сканирующих электрохимических методов.

Разработаны способы формирования на поверхности магниевого сплава защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (self-healing) при его повреждении, методом обработки ПЭО-покрытия ингибитором коррозии и полимером. Установлена зависимость эффективности ингибитора от морфологических/структурных особенностей сформированных покрытий. Определен уровень защитных свойств, стадийность и механизм деградации сплава с самозалечивающимся покрытием на микро- и мезоуровне.

Доказана взаимосвязь между морфологической структурой, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки.

Впервые установлены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в растворе NaCl; разработаны способы формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности зоны сварного шва; определены эффективность антикоррозионной защиты и изменение электрохимических параметров материала на микро- и мезоуровне при формировании базового и модифицированного полимером ПЭО-покрытия.

В целом материал, изложенный в монографии, ориентирован на популяризацию применения современных методов изучения коррозионной деградации материалов для научных и инженерно-технических работников, специалистов в области физической химии, электрохимии, защиты материалов от коррозии, а также для 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 В. П. Мешалкин, член-корреспондент РАН М. И. Алымов

Исследования и издание выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10148 — главы 2, 3; № 20-13-00130 — главы 4, 5) и Дальневосточного отделения РАН, в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0003 — глава 1).

ISBN 978-5-94836-661-6

© Коллектив авторов, 2022
© Институт химии ДВО РАН, 2022
© ДВО РАН, 2022
© АО РИЦ "ТЕХНОСФЕРА", оригинал-макет, оформление, 2022

Оглавление

Современные концепции изучения процессов коррозионной дегра- дации материалов и покрытий: теория, практика, методология ис- следований	1
1.1 Металлы и сплавы, применяемые в промышленности. Современные тех- нологии модификации поверхности	1
1.2 Современные подходы к изучению коррозии, происходящей на поверх- ности материалов. Особенности применения локальных электрохимиче- ских методов	1
1.2.1 Метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET)	-
1.2.2 Метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET)	2
1.2.3 Метод локальной электрохимической импедансной спектроскопии (LEIS)	2
1.2.4 Метод сканирующего зонда Кельвина (SKP)	14
Закономерности развития коррозионных процессов на поверхно- сти магниевых сплавов: кинетика, механизм, методы исследования. Формирование и свойства защитных покрытий	7
2.1 Физико-химические основы коррозии магния и его сплавов	7
2.1.1 Термодинамика процесса коррозии	-
2.1.2 Влияние поверхностной оксидно-гидроксидной пленки на корро-	-
	-
2.1.5 Анодные процессы	2
2.1.4 Канодные процессы	2
2.1.5 Механным и характеристика процессов коррозии	-
2.1.0 Локальная коррознонная активность сплавов магния	F
2.2.1 Коррозионные покрытия на сплавах магния 2.2.1 Коррозионная активность магниевых сплавов с покрытием, полу-	C
2.2.2 Кинетика коррозионного процесса в зоне искусственно созданного	e
дефекта на ПЭО-слое	7
2.3 Механические своиства 11.30-слоев	8
2.3.1 Исследование границы раздела ПЭО-покрытие/сплав методами LEIS и динамической ультрамикротвердометрии	8
2.4 Скорость коррозионного разрушения магниевых сплавов (гравиметрический и волюмометрический методы анализа)	(
2.5 Антикоррозионные и противоизносные свойства композиционных поли- мерсодержащих покрытий на сплаве магния	
	Современные концепции изучения процессов коррозионной деградации материалов и покрытий: теория, практика, методология исследований 1.1 Металлы и сплавы, применяемые в промышленности. Современные технологии модификации поверхности 1.2 Современные подходы к изучению коррозии, происходящей на поверхности материалов. Особенности применения локальных электрохимических методов 1.2.1 Метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) 1.2.3 Метод окальной электрохимической импедансной спектроскопии (LEIS) 1.2.4 Метод сканирующего зонда Кельвина (SKP) 3акономерности развития коррозионных процессов на поверхности магниевых сплавов: кинетика, механизм, методы исследования. Формирование и свойства защитных покрытий 2.1 Физико-химические основы коррозии 2.1.1 Термодинамика процесса коррозии 2.1.2 Мизко-химические основы коррозии 2.1.1 Термодинамика процесса коррозии 2.1.2 Мизико-химические основы коррозии 2.1.3 Анодные процессы. 2.1.4 Катодные процессы 2.1.5 Механизм и характеристика процессов коррозии 2.1.6 Локальная коррозионныя активность сплавов магния 2.2.1 Киророзионные покрытия на сплавах магния 2.2.1 Коррозионные покрытия на сплавах магния 2.2.2 Кинетика коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта на ПЭО-слосе 2.3 Механические свойства ПЭО-слосе

Глава 3	Особенности гетерогенной коррозионной деградации биоматериалов на основе магниевых сплавов	99
	3.1 Применение современных методов для изучения механизма коррозии магния и его сплавов, перспективных для имплантационной хирургии.	99
	3.2 Исследование на микроуровне гетерогенной коррозии сплава магния MA8 <i>in vitro</i>	108
	3.2.1 Анализ электрохимической активности сплава МА8 по данным ло- кальных сканирующих методов	108
	3.2.2 Анализ процесса коррозии сплава MA8 при выдержке в физиоло- гических растворах по данным волюмометрии	117
	3.2.3 Специфика развития коррозии сплава MA8 в среде для культивиро- вания клеток MEM	123
	3.3 Изучение на мезоуровне электрохимического поведения сплава магния MA8 <i>in vitro</i>	130
	3.3.1 Различия электрохимических свойств сплава МА8 в среде МЕМ и в 0,83% растворе NaCl по данным традиционных методов исследования	130
	 3.3.2 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на спла- ве MA8 в MEM	140
	3.3.3 Механизм коррозии сплава MA8 в среде MEM	143
	3.4 Анализ коррозионного поведения биорезорбируемого сплава Mg–0,8Са в физиологических растворах	146
	3.4.1 Локальный электрохимический анализ коррозии сплава Mg-0,8Ca	150
	3.4.2 Анализ распределения локального Вольта-потенциала	160
	3.4.3 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на спла- ве Мg–0,8Са в МЕМ	162
	3.4.4 Анализ коррозионного поведения сплава Mg-0,8Са традиционны- ми электрохимическими методами	166
	3.4.5 Скорость коррозионной деградации сплава Mg-0,8Са по данным гравиметрического метода	171
	3.4.6 Механизм коррозии сплава Mg-0,8Са в физиологических раство- рах	174
	3.5 Принципы и способы обеспечения регулируемой резорбции магниевых сплавов для применения в имплантационной хирургии	176
	3.6 Контроль процессов биодеградации магниевого сплава МА8 с помощью ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий	182
	3.6.1 Исследования локальными методами SVET/SIET коррозионной ак- тивности сплава MA8 с ПЭО-покрытием	184
	3.6.2 Топография поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (дан- ные СЭМ и OSP)	187
	3.6.3 Электрохимическое поведение образцов с ПЭО- и композицион- ным покрытием в среде MEM	189
	3.6.4 Влияние коррозии на морфологию и элементный состав сплава МА8, обработанного методами ПЭО и ЕРD (данные СЭМ–ЭДС).	195
	3.6.5 Скорость коррозии сплава с ПЭО- и композиционным покрытием (волюмометрические данные)	199

	3.7 Модификация поверхности сплава Mg–0,8Са методом ПЭО	200		
	3.7.1 Электрохимические свойства и коррозионная стойкость сплава с ПЭО-покрытием	204		
	3.7.2 Механизм коррозионной деградации и особенности химического состава покрытия	212		
	3.8 Перспективы применения аддитивных технологий для формирования изделий из магниевых сплавов	216		
	3.9 Механизм коррозии, свойства и способы защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии	218		
Глава 4	Научные основы и принципы формирования на базе метода ПЭО			
	самозалечивающихся покрытий на сплаве магния	236		
	4.1 Принципы функционирования покрытий с активными защитными свой- ствами	236		
	4.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния	241		
	4.3 Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием			
	с искусственно созданным дефектом: кинетика, механизм и защита	250		
	4.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной кор- розионной защиты магниевых сплавов	260		
	4.4.1 Антибактериальные покрытия	275		
	4.4.2 Биодеградируемые покрытия	278		
	4.4.3 Биоактивные покрытия	294		
Глава 5	Влияние структурной гетерогенности на коррозионное поведение алюминиевых сплавов и их сварных соединений	326		
	5.1 Гетерогенность и коррозионная активность сварного соединения алюми- ниевого сплава системы Al-Mg-Sc: SVET и SIET исследования	329		
	5.1.1 Особенности развития коррозии сварного соединения сплава алю- миния 1579 в 0,5 М растворе NaCl	330		
	5.2 Антикоррозионные покрытия для алюминиевых сплавов и их сварных соединений	341		
	5.2.1 Коррозия сварного соединения алюминиевого сплава 1579			
	с защитным покрытием в 0,5 М растворе NaCl	342		
	5.3 Влияние микроструктуры сварного шва и защитного покрытия на корро- зионное поведение алюминиевого сплава 1579	357		
	5.3.1 Особенности микроструктуры сварного соединения	357		
	5.3.2 Коррозионная деградация и механические характеристики сварно- го соединения сплава 1579	363		
Заключен	ие	370		
Список л	итературы	Z7 C		
Список условных знаков и сокрашений				
Список условных знаков и сокращении 4				

Введение

Анализ состояния технологий производства перспективных материалов для различных отраслей промышленности свидетельствует о востребованности высокотехнологичных подходов при решении задач современного материаловедения. Низкий удельный вес, высокая удельная прочность и легкость обработки делают магниевые и алюминиевые сплавы идеальными для применения в качестве функциональных и конструкционных материалов в авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности, где снижение веса имеет особое, порой первостепенное значение. Большие перспективы имеет применение магния и его сплавов в имплантационной хирургии в качестве биорезорбируемых материалов. Поэтому данные сплавы давно служат объектом исследований в материаловедении.

Тем не менее использование данных металлов и их сплавов в различных индустриальных областях ограничено их высокой коррозионной активностью и низким сопротивлением износу. Необходимость легирующих добавок и специальных методов защиты (катодной, протекторной), как правило, приводит к увеличению массы конструкции и удорожанию изделий из-за высокой стоимости дополнительных материалов, высокой ресурсоемкости применяемых методов их получения и конструкторских решений. Кроме того, получаемые материалы, как правило, узкофункциональны, т.е. имеют строго определенное назначение. Современные условия эксплуатации изделий и механизмов в различных наукоемких отраслях промышленности и медицине требуют создания принципиально новых высокоэффективных и дешевых композиционных материалов.

Разработка научных основ и технологий антикоррозионной и противоизносной обработки деталей машин, механизмов и металлоконструкций в целях повышения надежности, качества и долговечности оборудования относится к числу важнейших задач фундаментальной науки. Одним из способов защиты сплавов магния и алюминия от агрессивного воздействия окружающей среды является создание на их поверхности защитных покрытий, ограничивающих доступ коррозионно-активных агентов к материалу. Покрытие должно обладать высокой химической стойкостью и исключать или в ряде случаев, в зависимости от условий их эксплуатации, ограничивать проникновение среды к защищаемому объекту.

Перспективным способом получения покрытий на металлах вентильной группы и их сплавах является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее сформировать в водных электролитах на поверхности обрабатываемого материала оксидные слои, обладающие защитными свойствами и хорошей адгезией к подложке. Данным методом можно формировать на поверхности сплавов магния кальций-фосфатные слои (в том числе содержащие гидроксиапатит), которые позволяют достичь необходимой биосовместимости имплантата и ускоряют остеогенез. Метод ПЭО получил существенное развитие в ХХ в. усилиями зарубежных и российских ученых. Работами, направленными на модификацию поверхности металлов и сплавов с целью создания многофункциональных покрытий, занимались научные коллективы ЦНИИ КМ «Прометей» (НИЦ «Курчатовский институт»), Украинского государственного химико-технологического университета, Калужского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана, Уфимского государственного авиационного технического университета, Московского института стали и сплавов, Московского авиационного института, Центра им. Гельмгольца Гереон, Манчестерского университета и др. Существенный вклад в получение фундаментальных знаний о процессах, происходящих во время плазменного электролитического оксидирования на поверхности обрабатываемого металла/сплава, внесли ученые Института химии ДВО РАН. В настоящее время на базе метода ПЭО разработаны технологии, внедренные в реальный сектор экономики.

Однако слои, формируемые методом ПЭО, не всегда в должной степени защищают магниевые и алюминиевые сплавы от коррозии при их эксплуатации в жестких условиях. Разрабатываются технологии модификации покрытий для создания защитных слоев повышенной коррозионной устойчивости. Один из способов модификации ПЭО-покрытий заключается в импрегнации пористой части защитного слоя ингибиторами коррозии и/или наноразмерными частицами фторполимеров. Получаемые композиционные коррозионностойкие покрытия препятствуют проникновению в них агрессивной среды в случае использования данного материала в промышленной сфере либо ограничивают доступ активной среды к материалу и способствуют росту костной ткани в случае формирования биоактивных слоев на биодеградируемых объектах имплантологии.

Для разработки способов модификации поверхности материалов необходимо установление взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных слоев на сплавах магния и алюминия (включая их сварные соединения). Такие выдающиеся ученые, как Я.М. Колотыркин, А.Н. Фрумкин, Н.Д. Томашов, уже в свое время предполагали, что механизм коррозии имеет гетерогенную природу и зависит от состава и микроструктуры материала. Но отсутствие приборной базы не позволило доказать данную гипотезу. К настоящему моменту арсенал физико-химических методов позволяет проводить подобные эксперименты.

Решение этой задачи обеспечивается посредством использования локальных электрохимических методов исследования, а именно: метода сканирующего вибрирующего зонда (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET), сканирующего ионоселективного электрода (Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET), локальной электрохимической импедансной спектроскопии (Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy, LEIS), метода сканирующего зонда Кельвина (Scanning Kelvin Probe, SKP). Данные методы незаменимы при установлении и изучении гальванической коррозии благодаря способности выделять на микроуровне поврежденную вследствие коррозионного процесса область (по значениям локальных токов, сопротивления и потенциала), что позволяет строить модели развития коррозионного разрушения материала и рассчитывать общую скорость коррозии. Использование зондовых методов SVET/SIET необходимо для установления электрохимических процессов на мезо- и микроуровне, связанных с диффузией ионов в поверхностных слоях материала. Установление динамики изменений pH, фиксируемых методом SIET, в области гетерогенной неоднородности металлов и их сплавов (включая область сварного шва) при коррозии позволяет, с одной стороны, изучить механизм коррозионного процесса, а с другой – найти пути его направленного замедления.

Цель работы, изложенной в данной монографии, определяется научной и практической значимостью исследований, направленных на расширение теоретических представлений о коррозионных процессах в гетерогенных системах, создание надежной антикоррозионной защиты, продвижение функциональных материалов нового поколения в реальный сектор экономики.

Очевидно, что разработку эффективных способов нанесения композиционных покрытий на изделия из магниевых и алюминиевых сплавов необходимо проводить во взаимосвязи с изучением локальными электрохимическими методами механизма коррозии исходной и модифицированной поверхности гетерогенных объектов, выявлением их электрохимических и механических свойств, а также определением морфологической структуры неоднородного слоя.

Актуальность данных исследований обусловлена необходимостью разработки способов создания надежной антикоррозионной, противоизносной защиты функциональных и конструкционных материалов на базе обобщения результатов всестороннего изучения коррозионного процесса на магнии и сплавах магния и алюминия (включая сварные соединения). Такой подход создает научную основу для усиления коррозионной и механической стойкости изделий, эксплуатируемых в конкретных условиях, для обоснованного выбора ингибиторов и полимеров с целью повышения надежности металлических конструкций. Локальные сканирующие методы, используемые в данной работе, позволяют идентифицировать области зарождения коррозионного процесса, установить и изучить механизм деградации металлов и сплавов. Эти знания необходимы для эффективного применения материалов в авиационной, а также автомобильной и ракетно-космической областях промышленности, морской технике, электронике и медицине. Большой объем литературных источников, отражающих появившиеся в последние годы научные результаты, также свидетельствует об актуальности и значимости рассматриваемой темы.

Поиску путей расширения областей использования магния, алюминия и их сплавов посвящено множество работ, анализ которых показал, что наиболее перспективны методы формирования на деталях композиционных или гибридных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками. Анализ результатов научных работ отечественных и зарубежных авторов обнаруживает тенденцию увеличения интереса к изучению коррозионного поведения сплавов и покрытий с использованием локальных электрохимических методов исследования. Получаемые с их помощью данные позволят установить механизм коррозии и обосновать пути создания защитных слоев, обладающих комплексом практически важных характеристик, расширяющих сферу применения функциональных и конструкционных материалов. Работы в этой области являются приоритетными как у нас в стране, так и за рубежом. Однако исследований коррозии сплавов алюминия и магния локальными методами изучения гетерогенной поверхности, как и полученных практически значимых результатов, на сегодняшний день крайне мало.

Представленные в монографии экспериментальные результаты развивают теоретические основы механизма коррозионной деградации материала на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах, показывают взаимосвязь гетерогенности материала по составу, строению и морфологии с локальными электрохимическими процессами, реализующимися на поверхности функциональных и конструкционных материалов из сплавов магния и алюминия.

Результаты исследований по установлению взаимосвязи между гетерогенностью материала на микро- и мезоуровне и локальной коррозионной активностью позволили разработать покрытия на магниевых и алюминиевых сплавах с уровнем защитных свойств, необходимым для их практической реализации в различных наукоемких отраслях промышленности.

Поскольку для определения режима и способа нанесения покрытия, обеспечивающего контролируемый уровень антикоррозионной защиты, необходимо детальное понимание механизма и закономерностей протекания коррозии материала, то в первой главе авторы сочли необходимым изложить основы современных методов установления коррозионного разрушения, с помощью которых становится возможным получение детальной информации об изучаемом процессе.

В настоящей книге в русле современных тенденций в развитии теории коррозионных процессов были впервые изучены локальными сканирующими и традиционными электрохимическими методами такие гетерогенные системы, как магниевые и алюминиевые сплавы с композиционными покрытиями на поверхности.

Представленная 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 промышленности. Глава 1

Современные концепции изучения процессов коррозионной деградации материалов и покрытий: теория, практика, методология исследований

1.1 Металлы и сплавы, применяемые в промышленности. Современные технологии модификации поверхности

В настоящее время самыми популярными металлическими материалами, используемыми в промышленности, являются сталь, чугун, а также медные, цинковые, титановые, алюминиевые и магниевые сплавы. Исследования, освещенные в данной монографии, проводились на магниевых и алюминиевых сплавах.

Магний и его сплавы обладают уникальными свойствами, такими как низкий удельный вес, высокая прочность, превосходная демпфирующая способность, хорошая текучесть для процесса литья, хорошая теплопроводность и низкая теплоемкость, не являются магнитными и токсичными [1]. Данные свойства делают магний и его сплавы привлекательными для многих отраслей промышленности [2-6]. В частности, в автомобильной (рис. 1.1 а) и аэрокосмической (рис. 1.1 б) сферах индустрии, для которых соотношение прочности и массы является решающим параметром. Магниевые сплавы рассматриваются как многообещающая замена сплавам алюминия [2,7–9]. Сплавы магния в качестве конструкционного элемента нашли свое место в самолетостроении наряду с алюминиевыми, титановыми сплавами и сталью. Детали двигателей, корпуса самолетов, колеса и вилки шасси, передние кромки крыльев, детали сидений, корпуса приборов, различные рычаги и кожухи, двери кабин и фонари – и это далеко не весь перечень применения сплавов магния. В наши дни активно стали использовать эти сплавы для изготовки литых крыльев, литых створок люков шасси, деталей управления, которые легче по весу примерно на 25 % и дешевле сборных конструкций из деформируемых сплавов. Магниевые сплавы применяются в конструкциях изделий не только гражданской, но и военной авиации в качестве деталей силовой системы управления (кронштейны, качалки и т.д.) и деталей внутреннего набора (плиты, профили, штамповки и др.). Данные сплавы используются для создания узлов крепления, створок дополнительного забора воздуха, концевых профилей (ножей). Есть перспективы использования Mg-сплавов в медицине (рис. 1.1 в) [10-17].

Однако широкое применение магниевых сплавов в промышленности и медицине до сих пор неосуществимо из-за низкого их сопротивления коррозии и износу [18–20]. И пока эта проблема не будет эффективно решена, дальнейшее расширение сферы применения этих сплавов представляется маловероятным. На сегодняшний день проведено большое число работ в направлении исследования коррозионного поведения магниевых сплавов [21–32]. Опубликованные результаты указывают на то, что проблема коррозии



Рис. 1.1. Перспективы применения магниевых сплавов в автомобильной (а), авиационной (б) промышленности, в качестве биорезорбируемых стентов для медицины (в) [33,34]

магния и его сплавов сложна и многовариантна с точки зрения их электрохимического поведения.

Алюминиевые сплавы в настоящее время по-прежнему остаются одним из основных конструкционных материалов для изделий, выпускаемых предприятиями различных отраслей промышленности, например аэрокосмической, автомобильной и судостроительной. Эти сплавы эффективны с точки зрения уменьшения веса конструкций и транспортных средств. Чистый алюминий обладает высоким сопротивлением к коррозии благодаря естественной оксидной пленке, которая формируется на его поверхности в ходе выдержки материала на воздухе или в водных растворах. Однако чистый алюминий не имеет достаточной прочности для использования в технических устройствах и механизмах, поэтому с целью улучшения механических свойств в состав алюминиевых сплавов добавляют такие легирующие элементы, как медь и магний. Тем не менее из-за присутствия в состав в алюминиевых сплавов анодных и катодных интерметаллических частиц, включений, обладающих различной коррозионной активностью, данные материалы обладают недостаточным сопротивлением к локальным коррозионным процессам в хлоридсодержащих агрессивных средах (рис. 1.2) [35–39].

Одним из способов улучшения коррозионных и механических характеристик изделий из магниевых и алюминиевых сплавов является формирование на их поверхности защитных покрытий, в том числе с использованием электрохимических методов. Поэтому важной научно-практической задачей, решаемой в настоящее время многими научными коллективами [40–49], является изучение электрохимического поведения магниевых и алюминиевых сплавов в коррозионно-активных средах с целью разработки эффективных методов защиты сплавов от коррозии.

Среди способов создания защитных покрытий на поверхности функциональных материалов (сплавы магния, алюминия, титана) перспективным и промышленно востребованным является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [50–80]. ПЭО широко используется как в научных исследованиях, так и на практике для создания оксидных многофункциональных покрытий на металлах вентильной группы (металлах, оксиды которых обладают монополярной проводимостью) [40,43,81-86]. В этом процессе, по сравнению с традиционным способом анодирования, оксидирование металла или сплава происходит при повышенных значениях напряжения (вызывающих протекание короткоживущих плазменных микроразрядов на поверхности анода – на границе раздела электролит/электрод) (рис. 1.3). В таких условиях на электроде в канале пробоя реализуются высокая температура до 10 000 К и давление до 100 МПа, интенсивный электронный и ионный перенос при критических значениях напряженности электрического поля (до 106-107 В/см), что в совокупности способствует электрохимическому и плазмохимическому синтезу веществ, состоящих из материала анода и компонентов электролита [86-88]. После такого высокоэнергетического воздействия и последующего затухания плазменного разряда зона пробоя резко охлаждается до температуры электролита, в результате чего в материале покрытий появляются вещества в аморфном и метастабильном состоянии [89].

Метод ПЭО широко используется во всем мире для изготовления покрытий, улучшающих поверхностные свойства различных металлов и сплавов, при этом условия реализации плазменного электролитического оксидирования, а также состав и структура формируемых покрытий продолжают изучаться различными научными группами [87,91–96].

Например, процесс *Magoxid-coat*, разработанный компанией AHC-Oberflächentechnik GmbH, представляет собой анодную плазмохимическую обработку поверхности



Рис. 1.2. СЭМ-микрофотография и карты распределения легирующих элементов сплава алюминия АА7050-Т7451 после проведения коррозионных испытаний в 0,05 M растворе NaCl [35]



Рис. 1.3. Иллюстрация процесса плазменного электролитического оксидирования [90]

в слабощелочном электролите, при помощи которой формируют оксидные керамические слои на магниевых сплавах [3,27]. Кислород, находящийся наряду с другими элементами в составе плазмы микроразряда, в конечном счете отвечает за формирование оксидно-керамического слоя [97]. Покрытие состоит из 3 слоев: тонкий (100 нм) барьерный слой на поверхности металла, за ним следуют низкопористый и высокопористый оксидные керамические слои. Последний слой является хорошей основой для нанесения лакокрасочных материалов и обработки пропитыванием. Пропитка покрытий частицами фторполимеров

обеспечивает, по мнению авторов патента [98], значительное улучшение свойств поверхностных слоев под нагрузкой, наряду с обеспечением хорошей адгезии и коррозионной устойчивости. Этим способом получают однородные покрытия на острых краях и поверхностях сложных форм. Полученные покрытия в основном состоят из магнезиальной шпинели (MgAl₂O₄) и обеспечивают, по мнению авторов [77], износостойкость и коррозионную защиту. Шпинель образуется в две стадии: под воздействием электрического поля растворяется магниевая подложка, затем катионы магния выходят в раствор, где взаимодействуют с AlO₂⁻-анионами с образованием MgAl₂O₄ [99,100].

При плазменном электролитическом оксидировании по мере наращивания толщины покрытия в постояннотоковом режиме формирования растут мощность разрядов и дли-

тельность их горения. Разряды локализуются на определенных участках поверхности, что приводит к появлению дуговых микроразрядов и, как следствие, крупных пор и микротрещин в покрытии. Эти дефекты ухудшают адгезию покрытия к подложке и приводят к потере его защитных свойств. Для того чтобы снизить разрушение покрытия, в процессе Magoxid-coat на постоянное положительное напряжение накладывают импульсное напряжение частотой 10–100 Гц [101]. Однако покрытие остается сильнопористым и недостаточно плотным. Производительность процесса Magoxid-coat недостаточна для требований серийного производства.

Процесс *DOW 17*, разработанный компанией DOW Chemicals, может быть применен для всех сплавов магния [27,102]. При этой обработке используют высокощелочной электролит, содержащий гидроксиды калия и натрия, фториды или соли железа или смесь того и другого. С помощью этого процесса формируют двухфазные двухслойные покрытия. Первый тонкий слой светло-зеленого цвета толщиной приблизительно 5 мкм формируется при низком напряжении, второй, наружный слой – при высоком напряжении, вызывающем плазменные разряды на поверхности. Этот слой имеет темно-зеленый оттенок, толщину примерно 30 мкм [103]. Слой устойчив к абразивному истиранию, является хорошей основой под покраску и проявляет повышенную коррозионную устойчивость. Об улучшенных антикоррозионных свойствах таких слоев по сравнению с хромсодержащими конверсионными покрытиями говорится в работе [104].

Корпорация Technology Application Group разработала технологию *Tagnite*, которую относят к ПЭО-процессам, не использующим соединения хрома [27]. Технология Tagnite состоит из 5 основных операций: щелочной обработки, фторидной предварительной обработки (активации), двух этапов оксидирования в плазменном электролитическом режиме и последующей обработки деталей в фосфатном растворе для нейтрализации остатков щелочного электролита в порах покрытия [105–107]. Тонкий слой из фторида и оксифторида магния с хорошей адгезией к подложке, формируемый на первом этапе оксидирования, представляет собой основу для создания на нем более толстого функционального керамикоподобного слоя, состоящего в основном из форстерита 2MgO·SiO, [27,105–109].

По сравнению с DOW-покрытиями, поверхностные слои, сформированные по технологии Tagnite, обладают более высокими показателями абразивной устойчивости, износостойкости, хорошей адгезией к лакокрасочным покрытиям, а также коррозионной стойкостью. Для дальнейшего повышения коррозионной устойчивости рекомендовано запечатывание пор на поверхности покрытий. Этот процесс успешно проявил себя, например, в обработке внутренних полостей и несквозных отверстий в коробке передач автомобилей [27].

Свойства формируемых поверхностных слоев зависят от поляризационного режима ПЭО, состава электролита, а также от химического состава и структуры обрабатываемого сплава [110–112]. В [113] изучали влияние плотности тока на трибологические характеристики ПЭО-покрытий, полученных на сплаве ZK60 Mg с использованием импульсного биполярного режима ПЭО в растворе Na₃PO₄. В [114] на сплаве магния AZ31 сформировали ПЭО-слои при различных концентрациях силиката и времени оксидирования и изучили полученные оксидные пленки с помощью традиционных физико-химических методов исследования. В [115] был сформирован компактный ПЭО-слой на сплаве системы Mg–Li в щелочном силикатном электролите с добавкой вольфрамата. Таким образом, варьируя состав электролита и режим формирования оксидного покрытия, можно внедрять различные элементы и регулировать химический состав, а следовательно, целенаправленно изменять свойства поверхностных слоев (рис. 1.4) [110,111,116–118].



Рис. 1.4. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве AZ31. Si, Mg, O, F – карты распределения данных элементов по толщине покрытия [96]

1.2 Современные подходы к изучению коррозии, происходящей на поверхности материалов. Особенности применения локальных электрохимических методов

Процессы электрохимической коррозии зависят от многих факторов, включая природу образца, компоненты электролита, геометрию и структуру поверхности и т.д. Для изучения коррозионного поведения материалов на макроуровне активно используются методы потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) [119-124]. С помощью моделирования импедансных спектров посредством использования эквивалентных электрических схем (ЭЭС), а также анализа параметров, полученных при интерпретации поляризационных кривых, можно установить антикоррозионные характеристики металлов и сплавов, а также эффективность защитного слоя в различных коррозионных средах. Но использование традиционных методов исследования коррозионных свойств материалов, таких как гравиметрический, волюмометрический, потенциодинамическая поляризация, электрохимическая импедансная спектроскопия, априори предполагает протекание коррозии равномерно по всей поверхности изучаемого рабочего образца. Однако для большинства коррозионных процессов этот подход не вполне правомерен из-за различий фазового или химического состава, морфологической структуры корродирующего материала. На поверхности, контактирующей с коррозионно-активной средой, у некоторых материалов образуются анодные и катодные участки, что, безусловно, предопределяет протекание локальной коррозии.

Таким образом, для оценки эффективности покрытия необходимо исследовать локальные электрохимические процессы, протекающие на поверхности материала в коррозионно-активной среде. Учитывая высокую коррозионную активность магния и сплавов на его основе, а также сплавов алюминия и их сварных соединений, возникновение анодных и катодных областей, морфологическую неоднородность поверхностных слоев (их пористость, шероховатость, микро- и макродефектность), закономерен вывод, что использование комплекса сканирующих локальных электрохимических методов исследования на микро- и мезоуровне позволит получить наиболее полное представление о сути гетерогенной деструкции конструкционных и функциональных материалов в различных коррозионно-активных средах [35,41,42,49,125–136].

Несмотря на большой объем публикаций, посвященных механизму и кинетике процесса коррозии магниевых и алюминиевых сплавов, в научной литературе мало работ, в которых механизм коррозии исследуется во взаимосвязи с локальной (нано- и микро-) гетерогенностью данных материалов. Поэтому использование локальных сканирующих электрохимических методов, позволяющих изучить электрохимические процессы на микроуровне, заслуживает особого внимания.

Понимание механизма коррозии таких перспективных функциональных материалов, как магниевые и алюминиевые сплавы, имеет первостепенное значение, и сканирующие электрохимические методы становятся главным источником необходимой информации.

Следует отметить, что применение традиционных постоянно- и переменнотоковых электрохимических методов, таких как PDP и EIS, в сочетании с локальными сканирующими электрохимическими технологиями позволяет изучать влияние локальных гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей изучаемого материала на интенсивность обменных процессов на границе раздела, а также получать детальную информацию о поверхности электрода, структуре поверхностных слоев исследуемого образца и механизме электрохимических реакций [137,138]. Именно такой подход является отправной точкой для разработки методов и технологий коррозионной защиты материала, учитывающих условия его дальнейшей эксплуатации.

Для изучения коррозионной активности образцов на микроуровне с помощью локальных сканирующих методов в различных коррозионных средах используются несколько типов электрохимических станций, среди которых установка Scanning Electrochemical Workstation M370 производства Princeton Applied Research (PAR, США) (см. [139]) и электрохимическая система SVET/SIET фирмы Applicable Electronics (США) (см. [140]) (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Электрохимическая станция Scanning Electrochemical Workstation M370 (PAR, США. – https:// www.indiamart.com/proddetail/secm370-scanningelectrochemical-microscope-system-7023960630.html)) с возможностью проведения исследований методами SVET, SKP (справа) и сканирующая электрохимическая система SVET/SIET (Applicable Electronics, США. – http://www.applicableelectronics.com/)

1.2.1 Метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET)

Метод сканирующего вибрирующего электрода (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) был разработан в 1970-х годах первоначально для обнаружения внеклеточного тока вблизи живых клеток [141]. В 1980-х годах Н.S. Isaacs предложил использовать данный метод для изучения процессов локальной коррозии [126].

Электрохимический процесс коррозии можно представить как прохождение ионного тока в электролите, который уравновешивается током электронов через металлическую поверхность металла. Ионный ток вызывает возникновение градиента потенциала в растворе в области электрохимически активного центра поверхности. SVET, позволяющий измерить градиент потенциала посредством вибрирующего микроэлектрода, получил широкое признание в качестве полезного электрохимического метода для оценки эффективности действия ингибитора коррозии, обнаружения коррозионной активности и количественного определения коррозионных дефектов в покрытиях [142]. SVET использовался в исследованиях различных типов коррозии, таких как точечная коррозия (питтингообразование) [127], гальваническая коррозия [126], протекание коррозии на поверхности среза (cut-edge corrosion) [128], микробиологическая коррозия [129], коррозия сварного шва и коррозионное растрескивание под механическим напряжением [130]. Например, в работе [143] этим методом исследовали питтинговую коррозию стального диска в газовой турбине FV448, в [142] изучали эффективность коррозионной защиты, созданной с использованием полимерных материалов. Автор работы [144] предложил использовать сканирующие зонды с платиновым наконечником в непосредственной близости от поверхности образца для определения изменений микрогальванической активности.

Позволяя фиксировать локальные изменения плотности тока, обусловленного разностью потенциалов между катодными и анодными участками, SVET стал одним из наиболее эффективных и широко используемых методов при изучении коррозионных явлений на поверхности металлов и сплавов (рис. 1.6).

С помощью SVET-метода возможно также устанавливать локализацию и развитие электрохимически активных участков, обнаруживать дефекты в поверхностных пленках, изучать влияние микроструктуры на электрохимическую активность, характеристики поверхности в ходе процесса пассивации/депассивации, оценивать поведение материалов в агрессивных средах [146,147]. В случае коррозии металла с покрытием метод SVET может предоставить подробную информацию об электрохимической активности покрытия и подложки образца в области дефекта в исследуемой агрессивной среде. Полученные данные необходимы для понимания механизма коррозионной деградации металлов и сплавов с покрытием, включая образование и развитие дефектов, а также влияние пигментов/ингибиторов на коррозию подложки в зоне дефекта [41,131,148].

Теоретические аспекты метода SVET

Экспериментально установлено существование в растворе над локальным участком коррозии металла потока ионов и соответствующего перераспределения электронной плотности внутри металла (рис. 1.7). Оценка характера распределения потенциала в системе электролит/электрод, иллюстрируемого эквипотенциальными линиями (см. рис. 1.7), лежит в основе SVET-метода [15]. Градиент потенциала, устанавливаемый между рабочим электродом и противоэлектродом, прямо пропорционален плотности тока в исследуемой системе. Градиент потенциала измеряет сканирующий зонд, представляющий собой тонкий платиновый наконечник, покрытый платиновою чернью. Расположенный на специальной вибрирующей платформе зонд (рис. 1.8) сканирует поверхность образца,



Рис. 1.6. Фотография сканируемой методом SVET области и эволюция распределения плотности тока во времени по поверхности ПЭО-покрытия, запечатанного золь-гель пленкой, без ингибитора (а) и с ингибитором (1,2,4-триазол) (б) при выдержке в 0,05 М растворе NaCl. Размер сканиру-емой области 2,7 × 3,7 мм [145]

находящегося в электролите, на расстоянии около 100 мкм от поверхности. Использование вибрирующего зонда в сочетании с усилителем сигнала позволяет устранить влияние шумов, проявляющихся на различных частотах. Это увеличивает электрическую чувствительность и стабильность при работе с данной системой. Сканирующий зонд совершает колебания в амплитудном диапазоне от 1 до 60 мкм перпендикулярно плоскости образца (см. рис. 1.7) [15].

Основополагающие принципы SVET-метода изложены в работах [230, 231]. Согласно представленным в них расчетам, зонд вибрирует с угловой частотой Ω на расстоянии от образца (рабочего электрода), изменяющемся со временем:

$$h(t) = h_0 + d\sin(\Omega t), \tag{1.1}$$

где d – амплитуда колебаний зонда, h_0 – среднее расстояние между зондом и образцом (см. рис. 1.7).

При гальваностатическом контроле и переменнотоковом режиме локальная плотность тока *j* по поверхности образца определяется уравнением

$$j_{loc}(t) = j_{loc}(t)_{,0} + \Delta j_{loc} \sin(\omega t),$$
(1.2)

где $j_{loc}(t)_{,0}$ – локальная плотность тока в начальный момент времени (при t = 0), Δ – небольшое переменнотоковое возмущение компоненты с угловой частотой ω , которая используется для импедансных измерений. Локальный потенциал границы раздела определяется по формуле

$$E_{loc}(t) = E_{loc^{20}} + |\Delta E_{loc}(\omega)|\sin(\omega t + \varphi), \tag{1.3}$$

где $|\Delta E_{loc}(\omega)|$ – амплитуда отклика локального потенциала при угловой частоте ω ; φ – фазовый сдвиг по отношению к j_{loc} . Локальный комплексный импеданс Z_{loc} может быть выражен как

$$Z_{loc}(\omega) = |\Delta E_{loc}(\omega)|e^{j\varphi}/\Delta j_{loc}.$$
(1.4)



Рис. 1.7. Распределение электрического поля в сочетании с областями различной электрохимической активности материала, погруженного в электролит, при измерении методом SVET



Рис. 1.8. Способ подключения образца, используемый в методе SVET

Если сопротивление электролита ρ будет иметь постоянное значение даже вблизи поверхности образца, тогда сопротивление электролита на единицу поверхности между образцом и вибрирующим зондом будет меняться во времени согласно уравнению:

$$R_{e}(t) = \rho[h_{0} + d\sin(\Omega t)].$$

$$\tag{1.5}$$

Следовательно, потенциал V_{probe} между вибрирующим зондом (V_{vp}) и образцом (т.е. рабочим электродом, V_{wF}) изменяется со временем:

$$V_{probe}(t) = V_{VP} - V_{WE} = E_{loc}(t) + j_{loc}(t)R_e(t) = [E_{loc^{2}0} + |\Delta E_{loc}(\omega)|\sin(\omega t + \varphi)] + \rho[h_0 + d\sin(\Omega t)]$$

$$[j_{loc^{2}0} + \Delta j_{loc}\sin(\omega t)].$$
(1.6)

Из уравнения (1.6) следует, что V_{probe} включает в себя информацию о потенциале $|\Delta E_{loc}(\omega)|$ и токе Δj_{loc} . Сложность данного приближения определяется зависимостью V_{probe} от двух различных частот: частоты колебания зонда Ω и частоты ω .

Измерения методом SVET

С помощью метода SVET и установки M370 PAR может быть получена информация о распределении потенциала, обусловленного протеканием локальных токов, по поверхности исследуемых образцов в растворе.

Исследование проводят как в условиях свободной коррозии, так и при поляризации (анодной или катодной). Для определения градиента потенциала используют сканирующий зонд, расположенный на вибрирующей платформе. SVET-зонд представляет собой тонкий платиновый наконечник, покрытый платиновою чернью (рис. 1.9). Сканирование проводят на расстоянии зонда над поверхностью образца, равном (100 ± 5) мкм. Частота и амплитуда колебаний зонда составляют 80 Гц и 30 мкм соответственно. Электродом сравнения служит твердотельный хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,222 В).

Локальная плотность тока может быть рассчитана по данным SVET-эксперимента с использованием уравнения (1.7) [149]:

$$I = -\sigma \, \varDelta \varphi / A, \tag{1.7}$$

где I – плотность тока в А/м², σ – удельная проводимость раствора электролита (См/м), $\Delta \varphi$ – разность потенциалов в крайних точках колебания SVETзонда (В), A – амплитуда колебания зонда (м).

Для изучения развития локального процесса коррозии и получения информации о распределении плотности тока на поверхности исследуемых образцов нами использована электрохимическая система SVET/SIET Applicable Electronics.

В соответствии с методикой, разработанной Applicable Electronics Inc. (см. [150]), в качестве зонда SVET используется изолированный Pt–Iгэлектрод (Місгоргове Inc.). Наконечник зонда покрывают платиновой чернью в платинирующем растворе хлорида платины (18 мл деонизированной H₂O; 0,2 мл 1% раствора ацетата свинца – Pb(CH₃COO), 3H₂O; 2,0 мл 10% раствора гек-





Рис. 1.9. Сканирующий вибрирующий зонд, используемый в электрохимической станции M370

сахлорплатиновой кислоты – $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). Измерения распределения плотности тока на поверхности электрохимически активного материала проводят с помощью вибрирующего зонда, размещенного на расстоянии (100 ± 5) мкм над образцом (5% ошибка [134,151,152] обусловлена минимальным шагом движения электродов (около 700 нм) и размером сферического кончика зонда (диаметр равен 10 мкм), который расположен под углом к поверхности). Данное расстояние (100 мкм) было выбрано для достижения максимального отношения сигнал/шум [151]. Частота вибрации зонда определяется производителем установки. В исследованиях, изложенных в данной монографии, она составляла 99 Гц (ось *z*) и 160 Гц (ось *x*), а пиковые значения амплитуды колебаний – 16 мкм (ось *z*) и 17 мкм (ось *x*). Диаметр наконечника зонда был равен 15 мкм.

Метод SVET регистрирует данные, полученные при вибрации зонда относительно вертикальной (z) и горизонтальной (x) оси, вертикальная и горизонтальная составляющие колебаний соответственно. В данной книге, как и в других литературных источниках, при расчетах и картировании значений плотности тока учитывалась только z-компонента тока. Данный подход используется для обработки экспериментальных данных в соответствии с существующей практикой изучения таких объектов [151,153–156].

Перед экспериментом систему SVET калибруют в используемых растворах с учетом состава среды и удельного сопротивления в соответствии с методикой, изложенной в работе [150]. Во время проведения экспериментов концентрацию растворов поддерживают постоянной для предотвращения испарения среды и обеспечения стабильной проводимости раствора, необходимой для получения достоверных SVET-данных.

1.2.2 Метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET)

В основе метода сканирующего ионоселективного электрода (Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET) лежат микропотенциометрические измерения, позволяющие определять локальные концентрации таких ионов, как H⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Na⁺ и т.д., в растворе на квазипостоянном микрорасстоянии от активной поверхности материала [155,157]. Метод был разработан и применялся для биологических исследований с целью измерения в организме градиента концентрации определенных ионов [132,158,199]. В работе [158] были измерены концентрации таких ионов, как Ca²⁺, K⁺, H⁺, в биологических объектах; концентрации многих других катионов и анионов также могут быть измерены данным методом.

Измерения методом SIET проводятся с использованием ионоселективных микроэлектродов, стеклянных капилляров с ионоселективной мембраной, позволяющих измерять значение потенциала, которое зависит от концентрации определенного иона в электролите. В основе определения этого параметра данным методом лежит уравнение Нернста. С помощью такого капилляра с ион-селективной мембраной (рис. 1.10) стало возможным получение данных по изменению градиента концентрации определенных ионов, принимающих участие или являющихся продуктами реакций, которые протекают в коррозионно-активных областях поверхности электрода. Это способствует установлению участков, в большей или меньшей степени подверженных коррозионному воздействию.

Данная технология обладает высокой чувствительностью и способна фиксировать изменение концентрации ионов на пикомолярном уровне на расстоянии 10–50 мкм от изучаемой поверхности при высоком пространственном разрешении, которое устанавливает-

ся размерами капилляра SIET-микроэлектрода (1-2 мкм).

В настоящее время ионоселективные микроэлектроды начинают активно использоваться для изучения коррозионных процессов [160]. Методом SIET можно определять изменение концентрации ионов, участвующих



Рис. 1.10. Ионоселективный микроэлектрод

в процессе коррозии на локальных коррозионно-активных участках поверхности материала (рис. 1.11). Полученная информация позволяет установить области, в различной степени подвергающиеся коррозионной деградации, и тем самым способствует разработке способов модификации поверхности с целью защиты материала от разрушения.

В работе [161] методом SIET изучали коррозионную активность магниевых сплавов с применением ионофоров на Mg²⁺ и pH. Использовалась установка с двумя ионоселективными электродами, что позволило как измерить значения pH, так и оценить локальное распределение концентрации Mg²⁺ в области искусственного дефекта, обусловленное растворением сплава магния в хлоридсодержащей среде.

В работе [162] исследовалось влияние магнитного поля на фосфатные конверсионные покрытия, полученные на поверхности магниевого сплава AZ91D. Изучение микроструктуры сплава методом сканирующего ионоселективного электрода показало равномерное



Рис. 1.11. Сплав магния AZ31, покрытый золь-гель пленкой, с пятью искусственно сформированными дефектами на поверхности: оптическое изображение сканируемой области (а) и соответствующее распределение плотности тока, измеренной методом SVET (б), а также значений pH (в) и pMg (г), определенных методом SIET [160]

распределение катионов Mg²⁺, что свидетельствовало об однородности полученного конверсионного покрытия.

Результаты изучения методом SIET коррозионного процесса и влияния на него присутствия алюминия в составе металлического покрытия на поверхности стали указывают на изменение значения pH и активности исследуемых систем в зависимости от содержания в покрытии алюминия [134].

Методом SIET исследовали защитные свойства ингибиторов коррозии (1,2,4-триазола, F⁻-содержащих и Ce³⁺-содержащих соединений) в области микродефекта защитного покрытия, сформированного на поверхности магниевого сплава AZ31, в 0,05 М растворе NaCl [132]. 1,2,4-триазол в концентрации 0,01 М показал лучшие ингибирующие свойства, подавляя локальное увеличение значения pH в области микродефекта, что позволило сохранить коррозионную активность на низком уровне в течение всего периода эксперимента.

Предложенные в работе [154] новые натриевые и хлоридные мембраны для стеклянных капиллярных микроэлектродов работают в широком диапазоне значений pH, стабильны в исследуемой среде и обеспечивают воспроизводимые значения потенциала. Данные микроэлектроды были использованы для определения методом SIET концентрации хлорид-ионов и ионов натрия в растворе у поверхности металлического покрытия, полученного на стали, и могут быть рекомендованы для изучения процессов коррозии.

На основе исследования методом SIET коррозионного поведения магниевого сплава ZK30 [163] разработано новое комплексное антикоррозионное защитное покрытие на базе анодного оксидного слоя, в поры которого был введен ингибитор коррозии, содержащий Ce³⁺. Покрытие обеспечивало эффективную защиту сплава от коррозии, препятствуя проникновению коррозионно-активной среды к магниевой подложке в течение долгого времени выдержки изделия в растворе NaCl [163].

Многочисленные эксперименты, свои и описанные в литературе, убедили авторов данной монографии в том, что использование комбинации зондовых методов SVET/SIET необходимо для установления электрохимических процессов на мезо- и микроуровне, связанных с диффузией ионов в поверхностных слоях материала, ориентированного на использование в авиастроении, ракетно-космической отрасли, биомедицине. Посредством сканирования исследуемой поверхности микроэлектродом может быть получена информация о влиянии локальных гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей изучаемого материала на характер проводимости, а следовательно, на интенсивность процессов переноса заряда, происходящих на границе раздела фаз. Использование данных методов позволяет отслеживать значение протекающего тока, распределение электрического потенциала или плотности тока по отдельным участкам поверхности в локальной точке исследуемого пространства в сопоставлении с топографией (морфологией) образца. Применение технологии SVET в сочетании с SIET дает возможность установить отличительные особенности электрохимических свойств разных участков поверхности, обусловленные гетерогенностью, в том числе по фазовому составу и морфологической структуре, а также наличием дефектов.

Квазиодновременные испытания SVET/SIET

Микропотенциометрические измерения проводят в двухэлектродной ячейке при потенциале разомкнутой цепи (стандартные условия). Потенциометрическая ячейка состоит из электрода сравнения (Ag/AgCl/0,1 M KCl и 0,01 M KH₂PO₄), обеспечивающего измерение потенциала, обусловленного изменением концентрации ионов в растворе, и ионоселективного микроэлектрода, установленного на платформе, обеспечивающей его заданное перемещение в пространстве и точное позиционирование над образцом, с использованием трехмерной компьютеризированной системы шаговых двигателей. Образец, в свою очередь, закрепляют на подвижной в плоскости *x*–*y* платформе. Над образцом располагают видеокамеру с длиннофокусным объективом, обеспечивающим 400-кратное увеличение. Измеренный в потенциометрической ячейке сигнал, проходящий через усилитель, оцифровывается для получения значения разности потенциалов.

В данной книге для измерения локальной концентрации ионов водорода, образующихся при протекании коррозионных процессов, использован pH-селективный микроэлектрод. Стеклянные капилляры с коническим наконечником диаметром ($2,0 \pm 0,5$) мкм получали при помощи прибора P-97 Flaming / Brown Micropipette Puller (Sutter Instruments Company, США) вытягиванием цилиндрических трубок с внешним диаметром 1,5 мм при термическом воздействии. Полученные капилляры силанизировали в специальной камере при 205 °C. В качестве силанизирующего агента применяли N,N-диметилтриметилсилиламин (200 мкл).

Кончик капилляра заполняется pH-селективной мембраной на основе ионофоров. Мы использовали мембраны двух разных составов: 1) 0,5 масс.% поливинилхлорида, 9,9 масс.% водородного ионофора I – тридодециламина, 88,9 масс.% 2-нитрофенилоктилового эфира и 0,7 масс.% тетракис (4-хлорфенил) бората калия – для изучения коррозии магния и его сплавов [134,161,164]; 2) 6 масс.% 4-нонадецилпиридина, 1 масс.% тетракис (4-хлорфенил) бората калия – для изучения коррозии магния и его сплавов [134,161,164]; 2) 6 масс.% 4-нонадецилпиридина, 1 масс.% тетракис (4-хлорфенил) бората калия и 93 масс.% 2-нитрофенилоктилового эфира – для изучения коррозии сплавов алюминия и сварных соединений на их основе [134,164] (все реагенты продукции Selectophore, Fluka). Для заполнения кончика капилляра ионоселективной мембраной используют оптический микроскоп и два 3D-микроманипулятора. Длина колонки мембраны составляет 60–70 мкм. Ионоселективная мембрана отделяет исследуемый раствор от стандартного – буферного раствора сравнения (0,01 М КН₂PO₄ и 0,1 М КСІ), заполняющего остальное пространство капилляра, в которое помещен внутренний хлоридсеребряный электрод (рис. 1.12).

Во время SIET-измерений ионоселективный микроэлектрод размещают на расстоянии (40 ± 5) мкм выше образца. Расстояние от поверхности до SVET-зонда и SIET-микроэлектрода не является одинаковым из-за их различной чувствительности [165]. Ранее было установлено, что наилучшие значения локального pH могут быть измерены при расстоянии не выше 50 мкм [166]. Растворы с фиксированными значениями pH, в которых проходит сканирование образца, используют для калибровки pH-селективных микроэлектродов в соответствии с уравнением Нернста (1.8).

$$E = E^0 + (RT/ZF) \cdot \ln a, \tag{1.8}$$

где F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, Z – количество электронов, участвующих в реакции, E^0 – стандартный электродный потенциал, a – ионная активность. Электроды калибровали путем фиксации значения потенциала Е во времени в зависимости от последовательного увеличения ионной активности a.

Полученные микроэлектроды обладают стабильным и воспроизводимым потенциалом в диапазоне pH 5,0–12,5 для магния и его сплавов [164,167]; 2,0–10,6 для сплавов алюминия [164,167].

Для проведения квазиодновременных SVET/SIET-измерений [165] используют сдвоенную платформу для размещения микроэлектродов. Измерения методами SVET/SIET проводят с использованием моторизированной системы и программного обеспечения LV-4 (ScienceWares, CША). Микроэлектроды SVET и SIET располагают на расстоянии друг от друга в плоскостях x-y-z, например, 55–30–60 мкм соответственно. SIET-зонд должен быть расположен на 50 мкм впереди SVET-зонда для предотвращения возможного повреждения стеклянного микроэлектрода во время вибрации.

Для локальных электрохимических измерений исследуемую область образцов ограничивают либо пчелиным воском (Sigma-Aldrich, США), либо акриловой смолой (в наших экспериментах использована смола ViaFix), поверхность далее полируют с применением алмазной суспензии (в данной работе использованы суспензии с размером зерна 3 и 1 мкм). Обычно методами SVET/SIET исследуют образцы в режиме свободной коррозии. Схема проведения локальных электрохимических испытаний методами SVET/SIET показана на рис. 1.12.

В ходе измерений рН в объеме раствора фиксируют с помощью рН-метра (нами использован рН-метр Sentron-SI с pH-электродом MiniFET, каталожный № 9202-010). Дрейф потенциала корректируется на основе объемного рН. Дополнительно для корреляции полученных экспериментальных данных с уравнением Нернста с целью учета возможного дрейфа потенциала, калибровку SIET-микроэлектрода проводят до и после измерений (в пределах одного сканирования) [168]. Для достижения точных результатов эксперимента квазиодновременные измерения SVET/SIET [165,169,170] выполняются на образцах в клетке Фарадея, чтобы избежать влияния внешних электромагнитных помех. Для подтверждения воспроизводимости полученных результатов SVET/SIET-тесты проводят дважды на аналогичных образцах.

Эффективным методом представления большого количества данных по распределению ионного тока, полученных методом SVET (SVET-карты), является расчет общего



Рис. 1.12. Оптическое изображение SVET-зонда и SIET-микроэлектрода, СЭМ-изображение SVET-зонда, схема SIET-микроэлектрода и фотография изолированной поверхности образца с электродами перед испытаниями методами SVET/SIET

анодного и катодного токов или суммы данных токов с последующим графическим отображением изменений величин данных параметров в зависимости от длительности эксперимента [134,153]. Этот метод обработки экспериментальных данных был впервые предложен в работах [171,172] и в настоящее время применяется многими научными группами [125,134,137,138,153,173].

Анализ эволюции общего анодного и катодного токов, а также суммы данных токов позволяет установить активность образца во времени и может быть использован как для определения стадий развития коррозионного процесса, так и для сравнения электрохимического поведения различных образцов.

Отдельно можно рассчитать значения общего анодного (I_{anod}) и катодного $(I_{катоd})$ тока (протекающего в результате электрохимических реакций) путем интегрирования измеренной локальной плотности ионного тока $(i_z, где z$ обозначает ось вибрации зонда) по всей сканируемой площади согласно уравнениям (1.9) и (1.10).

$$I_{\text{ahog}} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} [i_z(x; y) > 0] \, dx dy, \tag{1.9}$$

$$I_{\text{karog}} = \int_{x_{\min}}^{y_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} [i_z(x; y) < 0] \, dx dy, \tag{1.10}$$

где x_{max} , x_{min} , y_{max} и y_{min} – координаты области сканирования образца. В данной книге представлены графики изменения во времени интегрированных по исследуемой поверхности общих катодных и анодных токов, а также суммы их модулей.

На основе SVET-измерений может быть построена диаграмма эволюции во времени пиковых значений плотности анодного тока $(i_{a,max})$ и плотности катодного тока $(i_{c,max})$ для оценки интенсивности электрохимических процессов в различных средах.

Для удобства представления экспериментальных данных, полученных методом SIET, могут быть построены графики максимального и минимального значения локального pH и ΔpH (максимальная разница значений pH в анодной и катодной областях) как функции от времени выдержки в агрессивной среде.

1.2.3 Метод локальной электрохимической импедансной спектроскопии (LEIS)

В последние десятилетия для изучения свойств поверхности электрода, границы раздела электрод/электролит и кинетики окислительно-восстановительных реакций широко используется метод электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) [174]. Электрохимическая импедансная спектроскопия применяется для более глубокого понимания многоступенчатых реакций, кинетики протекания гетерогенных реакций переноса заряда, параллельных реакций и адсорбционных процессов. Однако измеряемый импедансный спектр является электрохимическим откликом всей поверхности исследуемого электрода на возмущение, отражая тем самым усредненные по поверхности характеристики на макроуровне. Вместе с тем электрохимические процессы, как правило, пространственно локализованы, что обусловлено гетерогенностью морфологической структуры и неидентичностью свойств различных фрагментов поверхности электрода. Например, в случае локальной коррозии EIS не сможет определить время начала данного процесса или выделить и детально исследовать один из множества протекающих на поверхности коррозионных процессов. А для исследователя представляет большой интерес выявление особенностей протекания локальных процессов, их дискретное рассмотрение на микроуровне с целью более глубокого понимания механизма, лежащего в их основе.

Развитие зондовых методов исследования поверхности с использованием EIS в последнее время привело к созданию метода локальной электрохимической импедансной спектроскопии (Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy, LEIS). Принципы его работы схожи с традиционной EIS: малоамплитудный возмущающий синусоидальный сигнал подается на образец, который в электрохимической ячейке является рабочим электродом, далее измеряется отклик системы в виде тока и затем определяется импеданс. Но, в отличие от традиционной электрохимической импедансной спектроскопии, LEIS позволяет изучать локальные участки рабочего электрода, изучать его гетерогенность, исследовать кинетику развития зоны дефекта в ходе того или иного коррозионно-активного процесса.

Основоположником метода локальной электрохимической импедансной спектроскопии является H.S. Isaacs [175–177]. Импеданс в локальной области определяется с помощью двойного микроэлектрода, измеряющего разность потенциалов между двумя электродами, локальный ток вычисляется с использованием закона Ома.

Авторы работ [178,179] получили диаграммы локального импеданса над областью, содержащей активный дефект, сравнили полученные данные с результатами электрохимической импедансной спектроскопии и пришли к выводу, что измерения, проводимые методом LEIS, делают возможным изучать разрушение покрытий и идентифицировать на микроуровне процессы коррозии, протекающие под покрытием. В работе [180] обнаружено, что метод LEIS позволяет детектировать начало процесса охрупчивания покрытия и измерять скорость диффузии воды в органические покрытия. С использованием этого метода становится возможным изучение влияния размера дефекта в композиционных эпоксидных покрытиях на коррозионные характеристики материала [181], изучение локальных разрушений органических покрытий на стали и алюминии [182–185]. Анализ метода LEIS с применением дискового электрода [186–188] привел авторов к выводу, что рассчитанная и экспериментально наблюдаемая частотная дисперсия, а также омический импеданс зависят от распределения тока, потенциала и от геометрии дискового электрода. Работы [189,190], направленные на исследование локального электрохимического импеданса, показали, что, вследствие неравномерного распределения тока в электролите, расстояние между зондом и электродом, а также геометрия ячейки играют важную роль в получении экспериментальных данных. Работ, посвященных изучению электрохимических свойств ПЭО-покрытий на микроуровне с использованием локальной электрохимической импедансной спектроскопии, в настоящее время мало.

Измерения методом LEIS

Для изучения свойств образца методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии используется установка Scanning Electrochemical Workstation Model 370 (PAR, США), блок-схема которой представлена на рис. 1.13. Установка состоит из блока управления, потенциостата/гальваностата Solartron 1287, анализатора частотного отклика Solartron FRA 1255B, электрометра и видеокамеры (рис. 1.14).

Установка (рис. 1.14) снабжена зондом, который с различным шагом (от 1 мкм) может сканировать поверхность рабочего электрода, находясь в непосредственной близости от нее.

В данной установке электрохимическая ячейка подключается по пятиэлектродной схеме. Рабочим электродом служит образец, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия (потенциал относительно нормального водородного электрода: +0,201 В). Противоэлектродом является кольцо из платиновой проволоки, которое располагается на микрозонде с целью равномерного



распределения силовых линий в электролите при поляризации. Во время эксперимента платиновый двухэлектродный микрозонд (рис. 1.14) устанавливается над поверхностью исследуемого образца. Нижний электрод представляет собой платиновую проволоку, протравленную до конусной формы, с диаметром наконечника 10 мкм. Диаметр основания конуса электрода составляет 200 мкм. На поверхность данной проволоки наносится платиновая чернь с целью уменьшения значений перенапряжения. Второй электрод – платиновая проволока в форме кольца, расположенная на расстоянии 3 мм от наконечника зонда. Расстояние между наконечником зонда и образцом, отрегулированное с помощью видеокамеры, составляет около 100 мкм.

Существенной особенностью метода LEIS является возможность проведения эксперимента в двух режимах: 1) сканирование поверхности образца и измерение отклика системы на возмущающий сигнал одной тестовой частоты и 2) снятие импедансного спектра в широком диапазоне частот в одной точке поверхности. Остановившись в какой-то определенной точке рабочего электрода, зонд может исследовать кинетику развития зоны дефекта в ходе коррозионного процесса.

В ходе эксперимента измеряется локальный градиент потенциала между микрозондом и платиновой проволокой ($\Delta V_{_{NOK}}$) с помощью электрометра. Локальную плотность тока ($i_{_{NOK}}$) вычисляли по закону Ома:

$$\bar{g}_{no\kappa} = \frac{\Delta V_{no\kappa}}{d}k,\tag{1.11}$$

где k – проводимость электролита, d – расстояние между двумя электродами, $\Delta V_{_{лок}}$ – разность потенциалов между двумя платиновыми электродами. Локальный импеданс ($Z_{_{nok}}$)

в каждой точке рабочего электрода определяли посредством измерения тока и напряжения с помощью потенциостата и анализатора частотного отклика, с использованием следующего соотношения:

$$Z_{_{\mathcal{N}\mathcal{O}\mathcal{K}}} = \frac{\Delta V_{np}}{i_{_{\mathcal{N}\mathcal{O}\mathcal{K}}}}.$$
(1.12)

Прикладываемое напряжение (ΔV_{np}) в этом случае является амплитудой измерительного переменного сигнала.

1.2.4 Метод сканирующего зонда Кельвина (SKP)

Метод сканирующего зонда Кельвина (Scanning Kelvin Probe, SKP) входит в перечень технологий, реализованных для применения на установке Scanning Electrochemical Workstation M370 (PAR, CША). Система SKP снабжена вибрирующим вольфрамовым наконечником с диаметром 500 мкм, сканирующим поверхность образца на расстоянии 100 мкм, для определения разности работы выхода между исследуемым объектом и материалом зонда (рис. 1.15). Разность работы выхода, характеризующая свободную энергию поверхности, связана с потенциалом свободной коррозии, являющимся, как известно, важным параметром коррозионной системы. Метод сканирующего зонда Кельвина является бесконтактным и позволяет определять работу выхода проводящих и полупроводниковых материалов. Особенность данного метода заключается в возможности исследования коррозионных процессов без использования проводящей жидкой среды. Он позволяет изучать особенности локальной коррозии, разрушение поверхности покрытий, влияние микроструктуры на инициацию коррозионных процессов.

Таким образом, обобщение результатов анализа мировой научной литературы демонстрирует четко выраженную тенденцию возрастания интереса к изучению механизма коррозионных процессов, протекающих на гетерогенных по составу и структуре объек-



Рис. 1.15. Схема работы метода сканирующего зонда Кельвина (SKP)

тах, а также исследованию коррозионного поведения сплавов с защитными покрытиями. Вместе с тем литературные данные не обнаруживают практически значимых результатов в этой области.

Отсутствие в настоящее время решений проблемы создания надежной и регулируемой коррозионной защиты магниевых и алюминиевых сплавов приводит к тому, что не удается на практике полностью реализовать потенциал данных материалов. Следствием этого являются существенные экономические потери. Применение технологического подхода, нацеленного на формирование гибридных композиционных покрытий с заранее заданными функциональными свойствами, позволило бы существенным образом расширить использование материалов в авиастроении, ракетно-космической технике, автомобилестроении, имплантационной хирургии.

Для создания надежного покрытия, защищающего материал от коррозионной деструкции и/или преждевременной/неконтролируемой деградации, необходимо идентифицировать и исследовать электрохимические, в частности коррозионные, процессы на мезо- и микроуровне. Сегодня это становится возможным с использованием новейших локальных сканирующих электрохимических методов [23–50]. Данные методы позволяют получить информацию о влиянии локальных гетерогенных микро- и мезоразмерных включений и морфологических особенностей на интенсивность процессов, происходящих на границе раздела фаз. Исследования зондовыми методами необходимо проводить в сочетании с традиционными постоянно- и переменнотоковыми электрохимическими методами, дающими информацию о всей поверхности электрода, а также с гравиметрическим и волюмометрическим анализом скорости коррозионной деградации образцов.

На основании анализа теоретических и экспериментальных литературных данных можно сделать вывод о неизученности физико-химических процессов, обусловливающих электрохимическую активность материалов, во взаимосвязи с их морфологической структурой и гетерогенностью на микроуровне. Представления об этом необходимы для направленного формирования многофункциональных покрытий, расширяющих область практического применения изделий из магниевых и алюминиевых сплавов. Для ликвидации информационного пробела и развития представлений в последующих главах данной книги авторами:

- установлена стадийность коррозионных процессов, протекающих на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах, с использованием комплекса электрохимических методов;
- установлена взаимосвязь локальных коррозионных процессов материалов с их составом, морфологическими особенностями и гетерогенностью;
- установлены особенности процессов пассивации/депассивации материалов в коррозионно-активных средах, включая простые хлоридсодержащие растворы и жидкости, имитирующие плазму крови человека;
- систематизированы полученные экспериментальные данные, проведен анализ коррозионной стойкости исследуемых материалов для определения необходимого уровня защиты формируемых покрытий, в зависимости от условий их эксплуатации;
- разработаны способы формирования композиционных многофункциональных покрытий с использованием метода плазменного электролитического оксидирования в сочетании с импрегнированием поверхностного слоя ингибитором коррозии и полимером; исследованы их защитные свойства; изучена взаимосвязь морфологических, структурных особенностей, гетерогенности по составу полученных покрытий на микро- и мезоуровне с их электрохимической активностью в агрессивных средах.

Глава 2

Закономерности развития коррозионных процессов на поверхности магниевых сплавов: кинетика, механизм, методы исследования. Формирование и свойства защитных покрытий

2.1 Физико-химические основы коррозии магния и его сплавов

В естественных условиях коррозия – это электрохимический процесс, и характеристики его могут быть установлены исходя из электрохимического поведения материала. Следовательно, выявление электрохимических реакций, связанных с процессом коррозии, обеспечит теоретическую основу для понимания характера этого процесса, в частности для магния и его сплавов.

2.1.1 Термодинамика процесса коррозии

Термодинамическое поведение чистого магния в стандартных средах является базой для изучения и понимания процесса деградации его сплавов в различных коррозионно-активных средах.

Термодинамически магний является очень активным материалом. Значения изменения стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) для соответствующих реакций окисления магния являются отрицательными [191–194]:

$$Mg + O_2 + H_2 \rightarrow Mg(OH)_2, \qquad \Delta G^0 = -833, \qquad (2.1)$$

$$Mg + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO, \qquad \Delta G^0 = -569, \qquad (2.2)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2, \qquad \Delta G^0 = -359.$$
(2.3)

Это означает, что магний в естественных условиях способен к спонтанному превращению в окисленную форму. Поэтому, когда магний выдерживается в среде, содержащей кислород или воду, его поверхность всегда быстро окисляется с образованием оксидной или гидроксидной пленки [195,196].

Тот факт, что магний в окисленной форме более устойчив, чем в металлическом состоянии, подтверждают термодинамические данные (табл. 2.1). Коррозия является процессом окисления, при котором могут образоваться различные окисленные формы магния в зависимости от среды, в которой Mg выдерживается. В большинстве используемых сред магний термодинамически нестабилен, так как он в своих окисленных формах Mg²⁺, MgO, Mg(OH), имеет более низкие значения химического потенциала (µ₀) по сравнению с неокисленной формой. Более отрицательные значения химического потенциала $Mg(OH)_2$ в сравнении с Mg^{2+} или MgO также свидетельствуют о том, что в растворе $Mg(OH)_2$ является более устойчивым коррозионным продуктом, чем Mg^{2+} или MgO. Более положительное значение химического потенциала MgH_2 в сравнении с вышеупомянутыми величинами (табл. 2.1) говорит о том, что MgH_2 нестабилен и может быть устойчив только при комнатной температуре при полном отсутствии воды.

					Та	блица 2.1
Химический по	тенциал і	магния и ег	о соединений	і в различных	фазовых	состояни-
ях при 25 °С [1	92,197]					

Продукт окисления магния	Степень окисления	Фаза	μ ₀ , кДж/моль
Mg	0	Твердая	0
Mg ⁺	+1	Ионная	-255,4
Mg ²⁺	+2	Ионная	-456,4
Mg(OH) ₂	+2	Твердая	-833,2
MgH	-1	Газообразная	+142,4
MgH ₂	-2	Твердая	-33,5
MgO	+2	Твердая	-569,4

Примечание. Чем более отрицательный химический потенциал продукта коррозии, тем более устойчив продукт к коррозии.

Магний – термодинамически нестабильный материал, корродирующий в чистой воде [198]. Данные, представленные в табл. 2.1, указывают на высокую вероятность быстрого окисления Mg до Mg(OH)₂. Этот процесс будет сопровождаться выделением водорода по уравнению (2.3) [9,198].

Стабильность Мд в воде может быть теоретически предсказана по диаграмме Е-рН. Существует множество возможных реакций окисления Мд в воде и большое количество диаграмм Е-рН, основанных на представлениях о возможности протекания данных реакций [199]. Если учитывать только наиболее вероятные для образования веществ реакции, термодинамическую стабильность соединений магния в водных средах можно представить в виде диаграммы (рис. 2.1) [7,9,192,199], на которой отсутствуют такие нестабильные промежуточные вещества, как Н⁻, МgOH, MgH. Такое упрощение позволяет выделить на диаграмме большой зоны коррозии узкий участок с отрицательным потенциалом, в котором магний защищен от коррозии (потенциал более отрицательный в сравнении с равновесным потенциалом), и участок с щелочным значением pH (>10,5), в котором магний находится в пассивном состоянии. Рис. 2.1 наглядно демонстрирует, что Mg на большом участке диаграммы Е-рН окисляется до ионного состояния, оксида или гидроксида. Только на участке "Mg, MgH2, H2" магний является стабильным, но имеет тенденцию к превращению в MgH,. Эти данные можно считать теоретической основой для катодной защиты магниевых сплавов [7,9,198]. В естественных условиях в водной среде металлический магний в теории не является стабильным. Мы видим (рис. 2.1), что Mg(OH), стабилен при высоком значении рН, т.е. магний пассивируется в сильно основном растворе. К сожалению, большинство сред не являются достаточно щелочными для пассивирования Мд.

Следует отметить, что диаграмма *E*-pH может только предсказать термодинамическую стабильность или тенденцию магния к коррозионным процессам в воде. Она не отражает кинетику процессов, последовательность протекающих на поверхности реакций и промежуточные продукты коррозионных процессов. Коррозионное поведение магниевых сплавов во многом определяется кинетикой процесса. Более того, диаграмма E–pH отражает данные по суммарной химической стабильности веществ, предполагая, что все вещества (или фазы) однородные. Для реальной коррозионной системы это предположение не является верным. Например, локальные значения pH раствора у поверхности магния могут сильно отличаться от значения этого параметра в объеме [9]. Диаграмма E–pH не содержит также информацию о влиянии химического состава раствора на процесс коррозии. Например, по рис. 2.1 невозможно судить о различии в скорости коррозии для магния в водных растворах с одинаковыми значениями pH, но с различной концентрацией NaCl.



Рис. 2.1. Области термодинамической стабильности (E–pH) основных соединений магния в электрохимической системе Mg–H₂O [200]

На практике очень редко Mg выдерживается в чистой воде при более отрицательном потенциале, чем его равновесный потенциал. Чаще среда недостаточно щелочная и потенциал свободной коррозии более положителен в сравнении с равновесным потенциалом. При таких условиях Mg на диаграмме *E*–pH обычно попадает в область коррозионных процессов. Более того, если в растворе присутствуют агрессивные вещества, магний не будет пассивироваться, даже находясь в соответствующей области диаграммы *E*–pH. На-
пример, в растворе, содержащем NaCl, магний не проявляет способности к пассивации при высоком значении pH [201].

В водных растворах на поверхности магния может протекать множество различных реакций. Ниже перечислены только некоторые из них, способные существенно влиять на процесс коррозии магния (все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ)) [197]:

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	$E^0 = 2,363$ B,	(2.4)
$Mg + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2} + 2e^{-}$	$E^0 = -2,689$ B,	(2.5)
$Mg \rightarrow Mg^+ + e^-$	$E^0 = -2,659$ B,	(2.6)
$Mg + OH^- \rightarrow MgOH + e^-$	$E^0 = -3,140$ B,	(2.7)
$Mg^+ \rightarrow Mg^{2+} + e^-$	$E^0 = -2,067$ B,	(2.8)
$Mg^+ + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + e^-$	$E^0 = -2,702$ B,	(2.9)
$Mg^+ + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + e^-$	$E^0 = -1,065$ B,	(2.10)
$MgOH + OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2} + e^{-}$	$E^0 = -2,240$ B,	(2.11)
$MgH_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2H^+ + 4e^-$	$E^0 = -1,114$ B,	(2.12)
$MgH_2 \rightarrow Mg^+ + H_2 + e^-$	$E^0 = -2,304$ B,	(2.13)
$MgH_2 \rightarrow Mg^+ + 2H^+ + 3e^-$	$E^0 = -0,768$ B,	(2.14)
$MgH_2 \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2e^{-}$	$E^0 = -2,168$ B,	(2.15)
$MgH_2 + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + 4e^-$	$E^0 = -1,256$ B,	(2.16)
$MgH_2 + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 + 2e^-$	$E^0 = -2,512$ B,	(2.17)
$MgH_2 + OH^- \rightarrow MgOH + 2H^+ + 3e^-$	$E^0 = -0,928 \text{ B},$	(2.18)
$Mg + 2H^+ + 2e^- \rightarrow MgH_2$	$E^0 = +0,177 \text{ B},$	(2.19)
$Mg + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MgH_2 + 2OH^-$	$E^0 = +0,177$ B,	(2.20)
$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2}$	$lg[Mg^{2+}] = 16,95 - 2pH,$	(2.21)
$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$	$\Delta G = -34,2$ кДж/моль,	(2.22)
$\mathrm{MgH}_{2} + 2\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle +} \longrightarrow \mathrm{Mg}^{2+} + 2\mathrm{H}_{2}$	$\Delta G = -386,9$ кДж/моль,	(2.23)
$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$	$\Delta G = -1239,6$ кДж/моль.	(2.24)

Большинство данных электрохимических реакций имеют отрицательный стандартный равновесный потенциал и являются анодными процессами в ходе электрохимического выделения водорода при реакции коррозии магния. Положительные стандартные равновесные потенциалы реакций (2.19) и (2.20) показывают, что эти реакции могут быть катодными процессами при коррозии Mg. Более того, реакция (2.22) свидетельствует о том, что MgH₂ может образовываться в случае, если Mg выдерживается в водородной среде. Однако если среда содержит протоны (H⁺) или воду, накапливающий водород магний будет нестабилен и будет растворяться согласно реакциям (2.23) и (2.24).

В воде имеют место следующие реакции, способствующие коррозии магния:

$$H_2 = 2H^+ + 2e^ E^0 = 0 B,$$
 (2.25)

$$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^ E^0 = -0.826 \text{ B.}$$
 (2.26)

Данные реакции могут протекать в качестве катодного процесса при анодном растворении магния.

Таким образом, реакции (2.1–2.26) хорошо иллюстрируют условия, интенсивность и стадии коррозионного разрушения Mg.

На практике многие факторы могут оказывать влияние на вышеприведенные реакции и, следовательно, на коррозию самого магния. Например, присутствие кислорода в воде может привести к восстановлению кислорода на поверхности магния и воздействовать на

катодную и анодную поляризацию магния, особенно в естественных атмосферных условиях или при достаточных аэрационных условиях, когда поставка кислорода существенна [202,203]. Однако влияние кислорода не является критическим [9,204].

2.1.2 Влияние поверхностной оксидно-гидроксидной пленки на коррозионный процесс

Пленка на поверхности электрода может образовываться термодинамически и кинетически. Если металл способен самопроизвольно переходить в оксид или гидроксид, тогда в естественных условиях поверхность металла обычно покрыта его оксидной или гидроксидной пленкой. Данная пленка может также быть промежуточным продуктом на поверхности металла, когда скорость роста пленки кинетически равна или превышает скорость ее растворения [205,206]. Магний и его сплавы склонны к растворению и окислению во многих средах. Продукты коррозии могут осаждаться на поверхности, образуя пленку. Даже в таких условиях, когда стабильная пленка, казалось бы, существовать не может (например, pH = 7), согласно диаграмме E-pH существуют механизмы, приводящие к образованию кинетически стабильной пленки на поверхности магния. Например, благодаря растворению магния и выделению водорода среда вблизи поверхности магния становится более щелочной в сравнении с объемом раствора, что приводит к осаждению Mg(OH), на поверхности [9]. Поверхностная пленка на Mg и его сплавах не обладает высокими защитными свойствами, но может существенно влиять на все реакции, протекающие на поверхности. Поэтому, чтобы лучше представить себе катодные и анодные электрохимические реакции, проходящие при коррозии магния и его сплавов, очень важно изучить пленку на их поверхности. В настоящее время естественно образующаяся пленка на поверхности чистого магния до конца не изучена.

Поверхностная пленка на магнии и его сплавах различается по составу и микроструктуре в зависимости от металлической подложки, окружающей среды и условий формирования.

С термодинамической точки зрения поверхностная пленка должна состоять из $Mg(OH)_2$ и MgO. В водном растворе главным составляющим компонентом пленки является $Mg(OH)_2$, соединение более стабильное, чем MgO, тогда как в сухих атмосферных условиях основным компонентом является MgO. Если в воздухе присутствует водяной пар, на поверхности Mg образуется более стабильный гидроксид [195,207,208]. Так как в атмосфере практически всегда присутствует влага, поверхностная пленка в таких условиях наряду с MgO часто содержит Mg(OH)₂. Вот почему гидроксид магния может быть зафиксирован на поверхности Mg в пленке, формируемой на воздухе [209,210]. В водном растворе оксид магния переходит в Mg(OH), [211].

На состав и структуру поверхностной пленки могут существенно влиять процесс ее образования и окружающая среда. В сухих условиях пленка MgO относительно тонкая, компактная, является аморфной и недостаточно плотной, что приводит к прониканию воды под пленку и формированию дополнительного аморфного гидратного слоя. Диоксид углерода в воздухе взаимодействует с водой и образует углекислоту, которая в дальнейшем реагирует с Mg(OH)₂ с образованием карбоната магния. Адсорбция атмосферного диоксида углерода может также происходить в процессе атмосферной коррозии магния [204,212]. Поэтому неслучайно в поверхностной пленке на магнии фиксируется MgCO₃ [213]. На практике пленка может состоять из смеси MgCO₃·3H₂O, MgCO₃·5H₂O и MgCO₃·Mg(OH)₂·9H₂O совместно с главными компонентами Mg(OH)₂ и MgO. Промышленные загрязняющие агенты, такие как SO_2 , могут также реагировать с $Mg(OH)_2$ с образованием серосодержащей пленки на поверхности магния, например $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

На образце магния, помещенном в раствор, естественная поверхностная пленка взаимодействует с водой, и внешний слой пленки состоит преимущественно из Mg(OH)₂. Хлориды, присутствующие в растворе, могут также входить в состав пленки, образуя $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$. Если в растворе находится диоксид углерода, в составе поверхностной пленки может присутствовать $Mg(OH)HCO_3$. Во фторидсодержащих растворах поверхностная пленка будет в основном состоять из MgF_2 , нерастворимого в воде, и может обеспечивать определенную защиту для магния.

В случае, когда магний включает примеси или легирующие элементы, их оксиды или гидроксиды входят в состав пленки [214]. Например, гидроксиды Мg и Al являются главными компонентами поверхностной пленки, образующейся в водном растворе на сплаве AZ91D (Macc.%: 8,3-9,7 Al; 0,03 Cu; 0,005 Fe; 0,002 Ni; 0,35-1 Zn; 0,15-0,5 Mn; 0,1 Si; остальное Mg) [215]. Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O может быть обнаружен на поверхности сплава AZ31B (масс.%: 2,5–3,5 Al; 0,7–1,3 Zn; 0,2 Mn; 0,05 Si; 0,05 Cu; 0,04 Ca; 0,005 Fe; 0,005 Ni; остальное Mg) [9]. Различные ионы имеют разное сродство к кислороду и гидроксилу и различную подвижность внутри поверхностной пленки. Это может привести к изменению отношения концентраций специфических ионов в пленке относительно подложки. Магний обладает более высоким сродством к кислороду и гидроксилу в сравнении с наиболее часто используемыми легирующими элементами сплавов, такими как Al, Zn, Mn и Zr. Поэтому главными составляющими пленки, образующейся на поверхности магниевых сплавов на воздухе, являются оксиды и гидроксиды магния. Результаты последних исследований [216] свидетельствуют о том, что поверхностная пленка, сформированная на поверхности интерметаллидов системы Mg-Al, имеет меньшее отношение Al/Mg в сравнении с отношением этих элементов в подложке. Возможная причина заключается в более сильном сродстве магния к кислороду и гидроксилу в сравнении с алюминием.

В ряде случаев на состав поверхностной пленки может также влиять растворимость оксидов и гидроксидов магния или/и легирующих элементов в водных растворах. Более низкая растворимость оксидов и гидроксидов Al в сравнении с оксидами и гидроксидами магния должна также вносить вклад в величину отношения Al/Mg в пленке.

Как правило, поверхностная пленка, формируемая на воздухе, относительно тонкая. Однако она может расти с течением времени. Отмечено, что на воздухе толщина пленки на магнии в первые 10 с составляет только 2 нм [217]. Но длительная выдержка магния во влажном воздухе или в воде приводит к образованию пленки толщиной 100–150 нм [218].

Установлено, что поверхностная пленка на Mg имеет сложную микроструктуру, так как пленка состоит из множества слоев. Схема, иллюстрирующая мультислойность структуры пленки на поверхности магния, была предложена на основе наблюдений методом трансмиссионной электронной микроскопии [218]. Например, для пленки, образующейся в воде, была предложена пластинчатоподобная морфология [219]. Было показано, что в контакте с поверхностью магния находится очень тонкий компактный слой MgO (внутренний слой), далее следует относительно толстый и пористый внешний слой, состоящий в основном из Mg(OH),.

На микроструктуру поверхностной пленки влияют легирующие элементы сплава. Так, установлено [196,218], что если содержание Al в сплаве превышает 4 %, то концентрация Al во внутреннем слое поверхностной пленки, сформированной на воздухе, может достигать 35 масс.%. A после того как содержание Al в магниевом сплаве превысит определенный концентрационный порог, в качестве матрицы поверхностной пленки образуется непрерывный аморфный слой Al₂O₃. Для алюминийсодержащих магниевых сплавов была предложена модель, согласно которой внутренний слой поверхностной пленки состоит преимущественно из оксидов Al, а внешний – из оксидов и гидроксидов Mg [196,218]. В этом случае окисление пленки определяется преимущественно Al₂O₃, который обладает более высокими защитными свойствами в сравнении с оксидом и гидроксидом магния. Очень важно, что особенность такой пленки состоит в увеличении энергии активации переноса Mg через пленку, а это приводит к увеличению коррозионного сопротивления поверхностного слоя.

Поверхностная пленка на магнии не обладает такими же защитными свойствами, как пленка на алюминии, несмотря на то что данные пленки схожи по своей микроструктуре и состоят из компактного внутреннего подслоя и пористого внешнего слоя. Однако далее, если объяснение различия в защитных свойствах между поверхностными пленками на магнии и алюминии основывать на отношении объемов оксида металла к металлу (коэффициент Пиллинга–Бэдворта), наблюдаем некое противоречие в механизме. Отношение MgO/Mg меньше единицы (0,81 [220]), в то время как отношение Al₂O₃/(2Al) больше единицы (1,28, табл. 2.2). Предполагается, что пленка MgO является более пористой в сравнении с Al₂O₃ и не полностью покрывает поверхность подложки магния, тем самым не обеспечивая эффективную коррозионную защиту.

Таблица 2.2

Молярная масса, плотность, молярный объем для Mg, Al, их оксидов и гидроксидов						
Показатель	Mg	MgO	Mg(OH) ₂	AI	Al_2O_3	AI(OH) ₃
Молярная масса, г/моль	24,40	40,40	58,40	27,00	102,00	78,00
Плотность, г/см ³	1,74	3,58	2,40	2,70	3,97	2,40
Молярный объем, см ³ /моль	14,02	11,28	24,33	10,00	25,69	32,50

Однако объяснение, основанное на коэффициенте Пиллинга–Бэдворта, корректно отражает эффективность окисления магния только при определенных ограничениях. В условиях сухого воздуха, при комнатной температуре окружающей среды и ниже, образующаяся поверхностная пленка MgO является тонкой и несплошной, поэтому не обеспечивает существенно значимую степень защиты материала [195]. При высоких температурах толщина поверхностной пленки сильно увеличивается, она растрескивается из-за небольшо-

В водной среде коэффициент Пиллинга–Бэдворта явно не объясняет коррозионное поведение магния. Ранее было установлено, что поверхностная пленка в водном растворе состоит преимущественно из Mg(OH). Коэффициент Пиллинга–Бэдворта в этом случае в действительности больше 1 (табл. 2.2). Поэтому должна существовать другая причина слабых защитных свойств поверхностной пленки магния.

го значения коэффициента Пиллинга–Бэдворта и перестает быть защитной [7,195].

В водном растворе $Mg(OH)_2$ растворяется труднее, чем MgO, но теоретически он все равно не стабилен, согласно диаграмме *E*–pH, в кислых, нейтральных и слабощелочных водных растворах. Поэтому даже если на поверхности магния формируется такая пленка, она не будет достаточно толстой и компактной и, следовательно, будет обеспечивать только ограниченный уровень защиты Mg. На алюминиевой подложке поверхностная пленка состоит из Al_2O_3 и $Al(OH)_3$, что делает ее электрохимически стабильной в слабокислой и слабощелочной средах. Поэтому данная пленка может обеспечивать хорошую коррозионную защиту для поверхности Al во многих водных растворах. Таким образом, главной причиной разного коррозионного сопротивления поверхностных

пленок на магнии и алюминии в водных растворах должно быть различие в их термодинамической стабильности.

Установлено, что присутствие хлоридов в водных растворах может значительно увеличить скорость коррозии магния [9]. В таблице 2.3 приведены данные по растворимости Mg(OH)₂ в некоторых растворах. Согласно этим данным, растворимость Mg(OH)₂ в KOH и KCl различается незначительно. Это означает, что только термодинамическая стабильность или только растворимость поверхностной пленки на Mg не могут отвечать за низкую защиту от коррозии в щелочных средах. Должна быть принята во внимание кинетика процесса образования и растворения пленки.

Например, сталь в кислых растворах термодинамически нестабильна, но химически нестабильная поверхностная пленка в таких растворах может образовываться [206], поскольку скорость роста пассивирующей пленки выше, чем скорость ее растворения. Абсолютные скорости роста и растворения пленки очень низкие. Поэтому присутствие пленки на поверхности может эффективно пассивировать сталь. Механизм пассивации применим и к алюминию. На магнии пленка Mg(OH)₂ на поверхности может существовать на протяжении определенного промежутка времени благодаря эффекту по-

Таблица 2.3 Растворимость Mg(OH)₂ в различных средах [192.194]

Среда	Растворимость, моль/л
Холодная вода	0,000225
Горячая вода	0,001
10 [–] 3 M KOH	0,00022
1 M KCI	0,00033
1 M KBr	0,00029
1 M KI	0,00032
0,05 M K ₂ SO ₄	0,00090

верхностного подщелачивания. В природе кинетический процесс диффузии OH⁻-ионов в раствор при контакте с поверхностью магния относительно быстрый. Следовательно, образование пленки сопровождается быстрым процессом анодного растворения в растворе, что может существенно увеличить кинетику растворения пленки и скорость коррозии магния. Другими словами, защитные свойства поверхностной пленки на магнии являются функцией от кинетики образования/растворения пленки в растворе.

В действительности на поверхности магния всегда присутствуют оксиды, сформированные на воздухе. После погружения в водный раствор образованный на воздухе MgO переходит в Mg(OH),. Существует два возможных механизма превращения MgO в Mg(OH),: 1) гидратация, 2) растворение MgO и осаждение Mg(OH),. В первом случае MgO мгновенно гидратируется после погружения в раствор посредством перехода кубической решетки MgO в гексагональную Mg(OH),, которая по объему в два раза превышает MgO, что объясняет пористую микроструктуру Mg(OH),. Предполагается, что увеличение объема при переходе из MgO в Mg(OH), может привести к разрушению поверхностной пленки [221,222]. Во втором случае не только MgO, но также и металлический магний растворяются, что приводит к осаждению Mg(OH), на поверхность подложки благодаря низкой растворимости Mg(OH), в растворе (табл. 2.3). Осажденный на поверхности Mg(OH), достаточно рыхлый и не может обеспечить надежную коррозионную защиту магния. Поэтому, даже если слой MgO и присутствует в составе внутренней части поверхностной пленки в водном растворе, он перестает быть сплошным и на некоторых участках растворяется и превращается в пористый слой Mg(OH), (рис. 2.2) [9]. Данные области являются дефектами, идеально подходящими для инициации развития коррозионного процесса Мд.

После разрушения поверхностного слоя и инициации коррозии в локальных областях пленке на поверхности достаточно сложно восстановиться самостоятельно. Несмотря на

то что растворенный магний Mg²⁺ может реагировать с OH⁻ с образованием Mg(OH)₂, гидроксид магния необязательно будет осаждаться на участках коррозионных разрушений. Одновременно будет происходить выделение пузырьков водорода над корродирующей поверхностью, что может вызывать перемешивание осаждаемого гидроксида и препятствовать образованию сплошного слоя Mg(OH)₂ над коррозионно-активными областями. Поэтому скорость образования или осаждения Mg(OH)₂ не может превышать скорость его растворения и, следовательно, коррозионный процесс не может самостоятельно прекратиться.



Рис. 2.2. Схема возможной микроструктуры поверхностной пленки Мд [9]

Присутствие специфичных ионов в растворе может существенно повлиять на кинетику растворения поверхностной пленки. Как обсуждалось ранее, чрезвычайно вредными для магния ионами являются хлориды. Если же в растворе содержатся различные пассивирующие агенты, такие как хроматы или фториды, то они могут реагировать с магнием с образованием очень тонкой компактной малорастворимой хромат- или фторидсодержащей поверхностной пленки. Эта пленка может эффективно защищать магний от коррозионных атак [7]. К таким полезным ионам относят дихроматы, ванадаты, тартраты и оксалаты [223].

Легирующие элементы сплава магния могут в большей или меньшей степени входить в состав поверхностной пленки и, следовательно, модифицировать ее состав, структуру, а также влиять на стабильность и кинетику ее растворения.

Присутствие пленки на магнии и его сплавах напрямую влияет на анодные электрохимические процессы.

2.1.3 Анодные процессы

Анодные процессы на поверхности Mg являются достаточно сложными и обладают определенными особенностями благодаря не только присутствию поверхностной пленки, но и уникальной электрохимии самого магния.

Отрицательный дифференц-эффект

Дифференц-эффект определяется как разность, Δ , между скоростью выделения водорода при потенциале свободной коррозии V_0 (значение плотности тока поляризации равно нулю) и скоростью выделения водорода $V_{\rm H}$ при потенциале анодной поляризации (или плотности тока):

$$\Delta = V_0 - V_{\rm H}.\tag{2.27}$$

В случае, когда $\Delta\!<\!0,$ данное явление называют отрицательным дифференц-эффектом (ОДЭ).

Для многих металлов, например железа, меди, никеля, анодное увеличение прикладываемого потенциала может вызвать увеличение скорости анодного растворения и одновременно уменьшение скорости катодного выделения водорода. Это результат ускорения анодной реакции и замедления катодной при увеличении потенциала поляризации.

Однако для магния скорость выделения водорода в действительности возрастает, когда поляризационный потенциал или плотность тока становятся более положительными на анодных участках [224–227]. На рис. 2.3 показаны скорости выделения водорода на магнии и магниевых сплавах в различных коррозионных средах. Скорость выделения водорода на магнии и его сплавах при анодной поляризации значительно возрастает с увеличением поляризационного напряжения. В действительности ОДЭ – это обычное явление для магниевых сплавов [7,9,198,201,214,228].



Рис. 2.3. Скорости выделения водорода и растворения магния (вертикальная ось) в 5% растворе NaCl: (a) – Mg в 1 H NaCl (pH = 11); (б) – Mg в 1 H Na₂SO₄ (pH = 11); (в) – AZ21 (масс.%: 1,2–2 Al; 0,05 Cu; 0,005 Fe; 0,15 Mn; 0,01 Ni; 0,1 Si; 0,4–0,8 Zn; остальное Mg), слиток (фаза матрицы) в 1 H NaCl (pH = 11); (г) – AZ91 (масс.%: 8,1-9,3 Al; 0,02 aCu; 0,02 Fe; 0,13-0,4 Mn; 0,01 Ni; 0,2 Si; 0,4–1 Zn; остальное Mg) в 1 H NaCl (pH = 11); (д) – AZ91 литой под давлением в 1 H NaCl (pH = 11); (е) – MEZ (масс.%: 1,25 Ce; 0,34 Nd; 0,9 Pr; 0,65 La; 0,54 Zn; остальное Mg), полученный литьем в песчаной форме. Горизонтальная ось – плотность прикладываемого тока [9,198,201]

Начало роста скорости выделения водорода с увеличением потенциала на поляризационных кривых точно определено, и можно заметить (рис. 2.3), что необычное поведение водорода фиксируется при катодном потенциале магния и его сплавов в 1 Н или 5% растворе NaCl. На рис. 2.4 начальная точка резкого возрастания скорости выделения водорода соответствует более отрицательному значению потенциала в сравнении с коррозионным потенциалом. Это означает, что ОДЭ наблюдается не только при анодной поляризации, как было указано в определении, но также и при условиях катодного смещения потенциала.



Рис. 2.4. Зависимость скорости выделения водорода и растворения магния при поляризации Mg в 1 H NaCl (pH = 11) [198]. Е_с – потенциал коррозии

Анодное выделение водорода

Отрицательный дифференц-эффект устанавливается при выделении водорода при анодной поляризации. Например, поведение ОДЭ вызвано «странным» процессом выделения водорода при увеличении поляризационного напряжения (см. рис. 2.3). В действительности выделение водорода происходит всегда в ходе анодного растворения магния [229]. Это «странное» выделение водорода определяется как анодное выделение водорода (ABB) [7] с целью отличить его от обычного катодного выделения водорода (КВВ) в результате реакции при катодной поляризации.

АВВ схематично представлено на рис. 2.5. Скорость АВВ (см. кривую H_2^a на рис. 2.5) вначале уменьшается, а затем увеличивается при возрастании поляризационного потенциала или плотности тока. Она отличается от нормальной скорости выделения водорода (см. кривую H_2^c на рис. 2.5) для обыкновенного металла Ме. Различное поведение зависимостей скорости выделения водорода от поляризационного напряжения или плотности тока вызвано двумя различными процессами выделения водорода на магнии: нормальным катодным и анодным.

Стоит отметить, что равновесный потенциал для нормального КВВ гораздо более положительный, чем коррозионный потенциал для магния и его сплавов. Даже на анодном участке обычная реакция выделения водорода сильно поляризована в катодную сторону и, вероятнее всего, происходит катодное его выделение. Разумеется, скорость КВВ уменьшается с ростом потенциала. Поэтому на участках с анодным потенциалом КВВ вносит свой вклад в общее выделение водорода, но оно не является причиной ОДЭ.

Описанное выше «странное» поведение ABB было подтверждено [228] при поляризации магниевого сплава MEZ в 5% растворе NaCl. Было обнаружено [7,9,228], что во время катодной поляризации сплава MEZ до –1,8 В (НКЭ) выделение водорода наблюдалось на зернах или на границах зерен. Это происходит за счет обычной электрохимической реакции выделения водорода при условиях катодной поляризации (КВВ) (см. кривую H_2^c на рис. 2.5). При повышении коррозионного потенциала в ходе поляризации до значения –1,4 В (НКЭ) КВВ с зерен становилось гораздо слабее. Тем временем на другом участке, где протекал коррозионный процесс, наблюдалось интенсивное выделение водорода. Выделение водорода становилось более интенсивным с увеличением анодного потенциала поляризации (см. кривую H_2^a на рис. 2.5). Выделение водорода на корродирующих участках является следствием АВВ и непосредственно связано с анодным растворением магния в данных областях. Разница между АВВ на коррозионно-активных участках и КВВ представлена на рис. 2.6.





Рис. 2.6. Катодное (а) и анодное (б) выделение водорода на сплаве AZ91 в 5% NaCl [9]

На основе экспериментальных данных предполагается, что общее выделение водорода с поверхности корродирующего магния или его сплавов обусловлено как анодными, так и катодными процессами [7,9]. КВВ происходит в основном на тех участках Mg, где процесс коррозии отсутствует. Анодное растворение сплава напрямую связано с ABB на коррозионно-активных участках. Анодное растворение и ABB обусловливают, в свою очередь, поведение магниевого сплава при анодной поляризации.

Кажущаяся валентность и эффективность анодного растворения

При растворении магния и переходе его в ионный вид высвобождаются электроны, отражающиеся в фарадеевском токе, i_{F} . Растворение магния может быть связано с фарадеевским током через закон Фарадея:

$$Q_F = i_F t = nFW / Wq, \qquad (2.28)$$

где Q_F – это фарадеевский заряд, F – константа Фарадея, t – время растворения, W – масса растворенного магния, Wq – молярная масса магния, n – количество электронов, высвобождаемых в ходе реакции растворения атомов магния.

Если растворение магния – это электрохимическая реакция (2.4), сопровождающаяся двухэлектронным переносом, то n = 2. Если растворение идет по типу одноэлектронного переноса, то n = 1. Однако в анодный процесс растворения входит анодное выделение водорода, и если допустить, что ABB является электрохимическим процессом, то на эту реакцию будет затрачено определенное количество электронов, образующихся в ходе растворения магния, и это приведет к тому, что кажущаяся валентность будет меньше двух. По результатам экспериментов, кажущаяся валентность для магния в различных электролитах находится в промежутке между 1,26 и 1,90 (табл. 2.4) [7,192].

Таблица 2.4

Раствор	Прикладываемая плотность тока, нА/см ²	Потенциал, В (НКЭ)	n
0,05 M MgCl ₂	2,5–30	-1,65	1,26
2,3 M MgCl ₂	7,7–160	-1,70	1,26
0,05 M MgBr ₂	4,2–50,5	-1,60	1,30
0,5 M MgBr ₂	12,5–112	-1,65	1,30
0,005 M MgSO ₄	6,2–41	-1,50	1,33
0,05 M MgSO ₄	10–85	-1,55	1,33
0,5 M MgSO ₄	2,5–100	-1,60	1,33–1,37
0,5 M MgSO ₄ + 0,05 M K ₂ CrO ₄	2,5–100	-1,50	1,27–1,32
0,5 M KCIO ₄	6,4	-1,30	1,64
	10,9	-1,20	1,77
	100	-0,85	1,90
2 M MgSO ₄ + 0,5 M K ₂ CrO ₄	> -30	>0,30	1,86

Кажущаяся валентность магния при анодном растворении в различных электролитах [7,192]

При анодном растворении магния значение кажущейся валентности меньше двух может быть связано с низкой эффективностью тока анодного растворения. Теоретически каждый моль атомов Mg после окисления до Mg^{2+} дает пару электронов, в результате чего вырабатывается 2*F* кулонов электричества.

Однако при затрачивании электронов на выделение водорода определяемый электрический заряд вырабатываемого тока в процессе окисления магния будет меньше теоретически ожидаемой величины. Отношение между кажущейся валентностью n и эффективностью анодного растворения η может быть выражено следующим образом [9]:

$$\eta = (n/2)100 \%. \tag{2.29}$$

В случае, когда n = 2, η – теоретическая величина, означающая, что на растворение магния было потрачено 100 % вырабатываемого тока. Если значение n меньше 2, например n = 1,2, тогда η будет равна 60 %, т.е. только часть растворенного магния пошла на выработку фарадеевского тока, остальная часть была задействована в других процессах при анодном растворении.

В работе [230] приведена эффективность анодного растворения магния в различных электролитах (в %): 1 M MgCl₂ – 65; 0,1 M LiCl – 56; 1 M NaBr – 59; 1 M LiCl – 66. Представленные данные указывают на то, что кажущаяся валентность магния является функцией от вида электролита, в котором он находится.

Комплексная модель анодного растворения

«Странное» поведение магния при анодной поляризации (отрицательный дифференц-эффект, меньшие значения кажущейся валентности, низкая эффективность анодного растворения, низкие сопротивление анодной поляризации и инертность) напрямую связано с процессом анодного выделения водорода, который, в свою очередь, зависит от зарождения локальной коррозии, или «питтинга». Комплексная модель анодного растворения может быть использована для понимания поведения Mg и его сплавов.

С позиции обычного анодного растворения общий вид анодного растворения магния в водных растворах может быть представлен в виде реакции (2.4).

Детальный процесс анодного растворения Mg включает в себя промежуточные этапы. Хорошо известно, что одноэлектронный перенос осуществляется гораздо легче, чем двухэлектронный в ходе электрохимической реакции. Реакция (2.4), вероятнее всего, реализуется через промежуточный шаг, включающий ионы одновалентного магния Mg⁺ (реакция (2.6)).

Mg⁺ не является стабильным и мгновенно переходит в более стабильную ионную форму Mg²⁺ посредством следующих трех возможных механизмов.

Дальнейшее анодное окисление

Согласно данному механизму промежуточный ион Mg⁺ окисляется до Mg²⁺ по анодной электрохимической реакции (2.8).

Этот процесс может мгновенно проходить на поверхности магния. Общее уравнение реакции растворения магния представлено в виде реакции (2.4). Это обычный анодный процесс растворения.

Реакция диспропорционирования

По данной реакции в силу высокой нестабильности в растворе Mg⁺ может переходить в другой промежуточный продукт:

$$2Mg^{+} \rightarrow Mg + Mg^{2+} \rightarrow Mg \cdot Mg^{2+}.$$
(2.30)

Образующийся Mg·Mg²⁺ может находиться в виде мелких частиц на поверхности Mg, которые активно реагируют с водой:

$$Mg \cdot Mg^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + H_2$$
 (в кислой среде), (2.31)

 $Mg \cdot Mg^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + Mg^{2+} + H_2$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.32)

Общее уравнение анодного растворения:

$$Mg + H^+ \rightarrow Mg^{2+} + \frac{1}{2}H_2 + e^-$$
 (в кислой среде), (2.33)

 $Mg + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}Mg(OH)_2 + \frac{1}{2}Mg^{2+} + \frac{1}{2}H_2 + e^-$ (в нейтральной или щелочной среде).

(2.34)

Направленная гидратация

$$2Mg^{+} + 2H^{+} \rightarrow 2Mg^{2+} + H_{2}$$
 (в кислых средах), (2.35)

$$2Mg^+ + 2H_2O \rightarrow 2OH^- + 2Mg^{2+} + H_2$$
 (в нейтральных или щелочных средах). (2.36)

Общее уравнение анодного растворения:

Mg + H⁺
$$\rightarrow$$
 Mg²⁺ + ¹/₂H₂ + e⁻ (в кислых средах), (2.33) (2.37)

 $Mg + H_2O \rightarrow OH^- + Mg^{2+} + \frac{1}{2}H_2 + e^-$ (в нейтральных или щелочных средах). (2.38)

Вышеуказанные реакции анодного растворения (2.4, 2.6, 2.8, 2.30–2.38) могут проходить преимущественно на поверхности чистого магния, без оксидной пленки. На поверхности магния с пленкой ион Mg⁺ существовать не будет, поэтому данными процессами можно пренебречь.

На рис. 2.7 представлена схема, обобщающая вышеупомянутые реакции растворения.



Рис. 2.7. Схема анодного растворения магния или фазы матрицы для магниевого сплава [9]

Суммарная реакция анодного растворения

Стоит отметить, что, в отличие от других анодных реакций, реакции гидратации и диспропорционирования обе приводят к выделению H₂ и поэтому могут быть объединены в одну группу. В действительности эти два механизма имеют общее суммарное уравнение реакции анодного растворения (см. реакции (2.33, 2.34, 2.37, 2.38).

Если отношение других анодных реакций к реакциям, сопровождающимся выделением водорода (диспропорционирования и гидратации), выразить через у, тогда суммарную реакцию анодного растворения магния можно представить как [9]: $Mg + [1/(1+y)]H^+ \rightarrow Mg^{2+} + [1/(2+2y)]H_2 + [(1+2y)/(1+y)]e^-(в кислых средах), (2.39)$

 $Mg + [1/(1+y)] H_2O \rightarrow Mg^{2+} [1/(1+y)] OH^- + [1/(2+2y)] H_2 + [(1+2y)/(1+y)] e^- (в нейтральных или щелочных средах).$ (2.40)

После того как суммарное уравнение анодного растворения магния вывел Song в 2006 г. [9], похожий процесс растворения магния был представлен в [231], в нем вместо параметра у использовался другой параметр, k. Тем не менее суммарная реакция анодного окисления стала называться Song's уравнением.

2.1.4 Катодные процессы

Восстановление кислорода и выделение водорода – два стандартных катодных процесса для обыкновенного корродирующего металла в водных растворах. Считается, что в нейтральных или щелочных растворах восстановление кислорода играет более важную роль, чем выделение водорода. Однако это не относится к магнию и его сплавам.

Вклад восстановления кислорода

Равновесный потенциал магния гораздо более отрицательный, чем потенциал выделения водорода, поэтому потенциал выделения водорода на магнии сильно смещен в катодную сторону. Выделение водорода всегда преобладает при катодном процессе в водной среде. Безусловно, в нейтральных или основных растворах восстановление кислорода может происходить, однако концентрация растворенного кислорода ограничена процессами его диффузии в растворе, скорость которых существенно ниже скорости реакции выделения водорода на магнии. Принято [7,9,204,232], что для коррозии магния растворенный кислород не играет важной роли, а выделение водорода является главным катодным процессом. Электрохимические эксперименты [233] также свидетельствуют о том, что скорость реакции магниевого электрода не влияет на импедансный спектр, следовательно, диффузия кислорода несущественна для катодных процессов на магнии. Поэтому на практике процессом восстановления кислорода можно пренебречь, а как единственно важный катодный процесс рассматривать выделение водорода. Тем не менее в данной книге учитывается вклад восстановления кислорода в общий катодный процесс при коррозии магния и его сплавов.

Возможные катодные реакции

Здесь детально представлены несколько возможных катодных процессов выделения водорода на поверхности магния и его сплавов.

Обыкновенное катодное выделение водорода (I). Согласно данному механизму выделение водорода на магнии происходит так же, как и на поверхности других металлов: первоначально протон из раствора адсорбируется на поверхности магния и превращается в промежуточный адсорбированный атом водорода H_{аd}:

 $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ (в кислой среде), (2.41) $H_2O + e^- \rightarrow H_{ad} + OH^-$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.42)

Промежуточные адсорбированные атомы водорода объединяются и образуют молекулу водорода или газообразный Н, по двум возможным механизмам:

$$2H_{ad} \rightarrow H_2$$
 (2.43)

или Н

$$\mathbf{H}_{\mathrm{ad}} + \mathbf{H}^+ + \mathbf{e}^- \to \mathbf{H}_2. \tag{2.44}$$

Суммарная катодная реакция выглядит следующим образом:

$$2H^+ + 2e^- \to H_2$$
 (в кислой среде), (2.45)

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.46)

В теории данная реакция может продолжаться, пока потенциал электрода будет отрицательным. На практике водород, выделяющийся при перенапряжении, может существенно повлиять на значение скорости выделения водорода. Несмотря на то что в настоящее время нет точных данных по регистрации водорода, выделяющегося при перенапряжении на магнии, иногда предполагают, что данная величина имеет большое значение [8]. Тем не менее, согласно данному механизму, выделение водорода может происходить при потенциале гораздо более положительном, чем коррозионный потенциал магния.

Выделение водорода при катализе промежуточным Mg^+ (II). Ионы Mg^+ могут участвовать в катодном процессе. Первоначально Mg^{2+} восстанавливается до Mg^+ на поверхности магния:

$$Mg^{2+} + e^{-} \rightarrow Mg^{+}. \tag{2.47}$$

Далее Mg⁺ реагирует с водой с образованием водорода, при этом окисляясь обратно до Mg²⁺:

$$2Mg^{+} + 2H_{2}O \rightarrow 2Mg^{2+} + 2OH^{-} + H_{2}.$$
 (2.48)

Суммарная катодная реакция:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$
. (2.49)

В результате данного процесса Mg⁺ не образуется. Равновесный потенциал реакции (2.47) равен –2,067 В (см. реакцию (2.8)), он гораздо более отрицательный в сравнении со стандартным потенциалом выделения водорода и с коррозионным потенциалом магния и его сплавов. Следовательно, промежуточный Mg⁺, вероятнее всего, действует, только когда магниевый электрод сильно катодно поляризован и растворенный Mg²⁺ присутствует в растворе.

В теории помимо реакции (2.47) может существовать другая катодная реакция на магниевом электроде, с участием Mg(OH),, приводящая к образованию Mg⁺:

 $Mg(OH)_2 + 2H^+ + e^- \rightarrow Mg^+ + 2H_2O$ (в кислой среде), (2.50)

 $Mg(OH)_2 + e^- \rightarrow Mg^+ + 2OH^-$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.51)

Равновесный потенциал реакции (2.50) гораздо более положительный, чем реакций (2.47 и 2.51) (см. реакции (2.8–2.10)). Поэтому реакция (2.50) более вероятна. Однако в кислых растворах, в которых $Mg(OH)_2$ с трудом может образовываться, скорость реакции (2.50) не может быть высокой из-за небольшого количества $Mg(OH)_2$. Реакция (2.51) может быть только в случае сильной катодной поляризации магния до потенциала более отрицательного, чем потенциал реакции (2.47). Тем не менее реакции (2.50) и (2.51) не могут долгое время протекать на поверхности магния, так как они завершатся сразу после полного расхода $Mg(OH)_2$. Таким образом, только реакция (2.47) может быть реальным катодным процессом на поверхности магния.

Выделение водорода при катализе промежуточным MgH_2 (III). Согласно процессу с участием катализатора MgH_2 (механизм, близкий к механизму при катализе Mg^+), Mg^{2+} или пленка $Mg(OH)_2$ восстанавливаются совместно с протонами на поверхности магния с образованием MgH_2 :

$$Mg^{2+} + 2H^+ + 4e^- \rightarrow MgH_2 \tag{2.52}$$

ИЛИ

$$Mg(OH)_{2} + 2H^{+} + 4e^{-} \rightarrow MgH_{2} + 2OH^{-}.$$
(2.53)

Образованный MgH₂ может впоследствии быть частично окислен в растворе, содержащем окисляющие реагенты, до газообразного водорода и Mg²⁺:

$$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + 2H_2.$$
 (2.54)

Следовательно, суммарная катодная реакция может быть представлена как

 $H^+ + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + H_2.$

Реакция (2.55) эквивалентна реакциям выделения водорода:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$
 (в нейтральной или щелочной среде), (2.56)

 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (в кислой среде).

По этому механизму образование MgH, не происходит.

Катодные реакции (2.52) и (2.53) могут проходить при потенциалах ($E^0 = -1,114$ В и $E^0 = -1,256$ В соответственно) существенно более положительных, чем для реакции (2.47). В случае, когда потенциал при катодной поляризации не сильно отрицательный, КВВ в дополнение к обыкновенному механизму может сопровождаться выделением водорода по механизму с катализом MgH₂. Однако в реакциях (2.52) и (2.53) участвуют четыре электрона, поэтому вероятность прохождения таких реакций на практике очень низкая.

Возможное внедрение водорода и процессы образования MgH_2 (IV). Помимо катодных процессов и механизмов, указанных ранее, возможны и другие катодные реакции. Например, реакции (2.13–2.15) и (2.17–2.19) в катодном направлении могут привести к образованию MgH₂ и далее, при взаимодействии с водой, к катодному выделению водорода. Однако реакциям (2.13, 2.15, 2.17) необходим газообразный водород, который образуется по реакции (2.25). Если реакция (2.25) будет проходить совместно с данными реакциями, то в действительности будут протекать процессы (2.12, 2.14, 2.16). Реакции (2.12) и (2.16) входят в механизм II и III. Реакциям (2.14) и (2.18) необходим Mg⁺ или Mg(OH), образующиеся по реакциям (2.8–2.11). Реакции (2.10) и (2.11) при определенных условиях эквивалентны реакциям (2.8) и (2.9), они рассматривались ранее (процессы с промежуточным MgH₂ и Mg⁺). Следовательно, только реакции (2.19, 2.20) являются уникальными и их следует обсудить. Данные реакции имеют относительно положительный равновесный потенциал $E_0 = +0,177$ В.

Гидрид магния, образованный на поверхности Mg, нестабилен при контакте с водой, значит, он может реагировать с водой и разлагаться на H_2 и Mg²⁺ или Mg(OH)₂ в соответствии с уравнениями (2.23) (в кислой среде) и (2.24) (в нейтральной или щелочной среде).

Следовательно, суммарная катодная реакция будет

$$Mg + 4H^+ + 2e^- = Mg^{2+} + 2H_2$$
 (в кислой среде), (2.58)

 $Mg + 4H_2O + 2e^- = Mg(OH)_2 + 2OH^- + 2H_2$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.59)

На основе этих реакций можно предположить, что магний растворяется или переходит в $Mg(OH)_2$ при катодном процессе и что скорость «катодного растворения» магния будет возрастать при более отрицательном значении потенциала, но это противоречит экспериментальным наблюдениям. Было установлено, что когда поляризационный потенциал отрицательнее определенного значения, то процессы растворения магния прекращаются [198]. Представленная на рис. 2.4 зависимость свидетельствует о том, что при потенциале ниже -1,7 В (НКЭ) растворение магния практически прекращается, в то время как ско-

(2.55)

(2.57)

рость выделения водорода возрастает. Поэтому катодные процессы с участием электрохимически образованного MgH, на поверхности магния можно исключить.

Еще одно подтверждение того, что формирование гидрида магния необязательно происходит в результате электрохимических реакций (2.19) или (2.20) на поверхности магния, следующее. На поверхности магния возможен процесс адсорбции атомов водорода, процесс их накопления. Обыкновенный процесс выделения водорода должен входить в вышеупомянутые реакции, т.е. Н⁺ или H₂O должны быть восстановлены до H_{ad} на поверхности магния согласно реакциям (2.41) или (2.42).

Помимо объединения адсорбированных атомов водорода H_{ad} и образования газообразного H_2 , согласно процессу обыкновенного выделения водорода, атомы водорода H_{ad} на поверхности магния также могут реагировать с магнием с образованием MgH₂ на поверхности или диффундировать в матрицу магния (растворяться в Mg в виде H_{Mg}) с последующим переходом в MgH₂:

$$2H_{ad} + Mg \rightarrow MgH_2, \tag{2.60}$$

$$H_{ad} \rightarrow H_{Mg}$$
 (2.61)
или

$$2H_{M_{e}} + Mg \rightarrow MgH_{\gamma}. \tag{2.62}$$

На практике диффузия H_{мg} в Mg может происходить гораздо быстрее теоретических расчетов, поскольку даже в чистом магнии существует большое количество дефектов (таких как дислокации и границы зерен), которые могут служить местами для быстрой диффузии водорода [234–240].

Финальным продуктом катодного процесса является MgH, (согласно уравнению (2.19)).

Следует отметить, что молекулы водорода, образующиеся в процессе обыкновенного процесса катодного выделения водорода, не могут попасть в матрицу магния, поскольку их разложение на атомы требует больше энергии. Участием газообразного водорода в процессе образования MgH, на поверхности магния можно пренебречь.

Образованный MgH₂ может оставаться внутри магния, поэтому его реакция с водой будет несущественна. Однако на поверхности магния сформированный согласно (2.19) MgH₂ может реагировать с водой с выделением водорода:

$$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + 2H_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2.$$
 (2.63)

В этом случае суммарная катодная реакция данного механизма станет (2.58) или (2.59).

Данный анализ свидетельствует о том, что MgH_2 в основном остается внутри магния, а не на поверхности в контакте с водой. Следовательно, можно предположить, что MgH_2 согласно данному механизму образуется по реакциям (2.61) и (2.62) путем внедрения H_{ad} в матрицу магния, а не благодаря простому объединению $2H_{ad}$ на поверхности магния по уравнению (2.60). Данный механизм отличается от механизма при катализе промежуточным MgH_2 , согласно которому MgH_2 является единственным промежуточным продуктом на поверхности магния.

Внедрение водорода и образование MgH₂ в магнии происходит относительно медленно в сравнении с обычными процессами выделения водорода при катализе промежуточными Mg⁺ и MgH₂. Обычно такие катодные процессы, как внедрение водорода и формирование MgH₂, не учитывают. Однако в случае растрескивания магния с участием водорода данные процессы могут быть существенными [234–240].

Возможные катодные процессы на магнии, обсуждаемые выше, показаны на схеме (рис. 2.8). Стоит отметить, что различные механизмы действуют при разных условиях и на практике может преобладать только один механизм.



Рис. 2.8. Схема, иллюстрирующая катодные реакции на магнии [9]

Как уже сказано, внедрение водорода и формирование MgH₂ не являются значимыми катодными процессами и обычно не рассматриваются при коррозии Mg. Другие три механизма могут привести к одной и той же катодной реакции выделения водорода по реакции (2.45) или (2.46).

Теоретически все три механизма катодного выделения водорода, т.е. обыкновенное выделение H_2 , при катализе Mg^+ и при катализе MgH_2 , имеют одинаковую суммарную реакцию, что соотносится с тафелевским поведением поляризационной кривой. Однако, поскольку при двух последних механизмах равновесный потенциал гораздо более отрицательный, чем потенциал реакции обыкновенного выделения водорода, а также потому, что 4-электронные реакции (2.52) и (2.53) происходят значительно реже, преобладание этих механизмов над другими катодными процессами маловероятно. Поэтому наиболее вероятной реакцией, осуществляемой на практике, будет реакция, протекающая по механизму обыкновенного выделения водорода.

2.1.5 Механизм и характеристика процессов коррозии

Влияние легирующих элементов на коррозионные свойства магниевых сплавов

Как известно, главными недостатками, ограничивающими широкое практическое использование магниевых сплавов, являются их низкие износостойкость и сопротивляемость коррозии [27,102,241,242]. Некоторые из вышеперечисленных проблем удается решить добавлением различных легирующих элементов, каждый из которых оказывает определенное воздействие на конечный продукт [243].

При выборе легирующих элементов прежде всего учитывают их действие на механические свойства магния, но наряду с этим следует принимать во внимание влияние их на коррозионные характеристики сплавов. На рис. 2.9 представлена схема, составленная по результатам обобщения литературных данных [3,9,243].

По способу производства полуфабрикатов и изделий магниевые сплавы разделяют на две основные группы: деформируемые – МА и литейные – МЛ. Деформируемые сплавы используют для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением, а литейные – для получения деталей методами фасонного литья.



Рис. 2.9. Влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов

Введение в деформируемые магниевые сплавы церия, помимо улучшения антикоррозионных свойств, повышает предел текучести, остаточное удлинение и обрабатываемость в холодном состоянии. Сплавы с набором таких свойств применяют для изготовления несильно нагруженных деталей, способных работать в коррозионно-активной среде непродолжительное время. Примером могут служить детали арматуры бензо- и маслосистем.

Механические свойства магниевых сплавов при температуре 20–25 °С улучшают с помощью легирования алюминием, цинком и цирконием, при повышенной температуре – добавкой церия, неодима и, особенно, тория. Цирконий и церий оказывают модифицирующее действие на структуру сплавов магния. Особенно эффективен цирконий: добавка 0,5–0,7 % Zr уменьшает размер зерна в 80–100 раз. Сплавы, легированные иттрием, по механическим характеристикам значительно превосходят широко распространенные серийные магниевые сплавы, что позволяет использовать их для изготовления массивных изделий с повышенными требованиями по трещиностойкости.

Легирование магния еще более легким металлом литием приводит к значительному уменьшению плотности сплава (до 1,35–1,60 г/см³) и увеличению удельных характеристик механических свойств. Модуль упругости и предел текучести на сжатие у таких сплавов выше, чем у большинства сплавов, не содержащих лития, жесткость конструкций – выше жесткости конструкций из других материалов, включая сталь и титан [243,244].

Редкоземельные элементы улучшают механические свойства магниевых сплавов [243,245,246]. Марганец и никель в сплавах магния, содержащих редкоземельные металлы, существенно повышают их сопротивление ползучести, длительную прочность и, в меньшей степени, временное сопротивление разрыву. Однако никель оказывает довольно негативное воздействие на коррозионную стойкость сплавов, которое возможно уменьшить посредством добавления в сплавы циркония. Легирование сплавов марганцем и цирконием также уменьшает вредное влияние примесей железа.

Однако избавиться от главных недостатков магниевых сплавов (плохой коррозионной стойкости и низкого сопротивления износу) путем легирующих добавок зачастую не удается. Оптимизированию механических свойств в определенной степени служит термическая обработка сплавов. Повысить же сопротивляемость коррозии магниевых сплавов возможно только с применением специальных покрытий, примеры которых обсуждаются в следующих разделах.

На основе электрохимических процессов с участием магния, приведенных выше, далее будут рассмотрены механизм и характеристика процессов коррозии Mg и его сплавов.

Свободная коррозия магния

Самокоррозия в своей основе является анодным процессом растворения при скорости, равной скорости параллельно протекающего катодного процесса на электроде. В условиях устойчивого состояния самокоррозии все электроны, высвобождаемые при анодной реакции, расходуются на катодную реакцию на электроде. Для магния суммарный катодный процесс соответствует реакции (2.45) или (2.46), а суммарный анодный процесс – реакции (2.39) или (2.40) соответственно. Когда данные реакции идут параллельно, имеют одинаковую скорость, суммарный коррозионный процесс на магнии может быть представлен как

 $Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$ (в кислой среде), (2.64)

 $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + H_2$ (в нейтральной или щелочной среде). (2.65)

Анодные и катодные реакции при самокоррозии магния детально представлены на рис. 2.10. Анодные реакции происходят в основном в областях без поверхностной пленки, в то время как на участках с пленкой такие процессы маловероятны. Катодные реакции с выделением водорода в качестве основного процесса могут протекать как на пассивных участках, покрытых оксидным слоем, так и на областях без пленки, но скорость процесса будет гораздо выше на участке без поверхностной пленки.

Механизм коррозии магния, указанный выше, применим как к чистому магнию, так и к фазе матрицы α-Mg (единственная фаза сплава магния) магниевых сплавов. Фаза матрицы имеет такую же кристаллическую структуру, как и Mg, и схожее электрохимическое поведение. Присутствующие в фазе матрицы легирующие элементы могут изменить скорости реакций или этапы развития процесса коррозии, но механизм коррозии при этом не меняется. Поскольку матрица магния является основной фазой Mg сплава и коррозия на поверхности сплава магния протекает преимущественно по данной фазе, то процесс коррозии и поведение фазы матрицы в наибольшей степени будут отражать процесс коррозии сплава Mg. Другие фазы сплава в основном играют роль гальванопар или барьера, ускоряя или замедляя процесс коррозии. Установление влияния действия гальванопар на коррозию матрицы необходимо для лучшего понимания механизма коррозии. Поэтому на рис. 2.10 представлен механизм коррозии фазы матрицы магния.

Коррозионная деградация сплавов магния

Гальваническая коррозия может протекать на поверхности сплава, если в сплаве присутствуют микроаноды и катоды. Магниевые сплавы неоднородны по своему составу, микроструктуре и даже расположению кристаллов. Данные различия могут обусловить различную электрохимическую активность участков поверхности сплава за счет образования гальванопар на микроуровне.

Процессы коррозии на поверхности сплава магния обусловлены протеканием анодных и катодных реакций, указанных выше. Активность данных реакций может изменяться от области к области, от зерна к зерну, от фазы к фазе. Матрица магния с низким содержанием легирующих элементов всегда является микроанодом и в большей степени подвержена коррозионному разрушению [21,247]. Различные компоненты, включая примеси, интерметаллиды, вторичные фазы и фазу матрицы с высоким содержанием твердых растворенных веществ, могут играть роль микрокатодов. Даже в магниевом сплаве с одной единственной фазой (т. е. фазой матрицы Mg) различные участки, области и зерна могут являться микрогальванопарами. На рис. 2.11 схематично представлены обобщенные микрогальванические процессы, происходящие при коррозии сплава магния. Различные микрогальваноучастки управляют коррозионным поведением Mg-сплава.

Влияние различных компонентов сплава на коррозионную деградацию представлено ниже.

Концентрация твердого раствора

Твердые растворы – одни из составляющих сплава, однородные твердые вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрация которых может быть изменена без нарушения однородности. Твердые растворы бывают кристаллическими и аморфными.



Рис. 2.10. Схема, отражающая катодные и анодные реакции, участвующие в процессе самокоррозии магния [9]. КВВ и АВВ – катодное и анодное выделение водорода соответственно



Рис. 2.11. Модель коррозии магниевого сплава с различными микрогальваноучастками [9]. Электрический ток, возикающий: между гальванопарами (I₂), на катодных (I₂) и анодных участках (I₂)

Металлические твердые растворы представляют собой сплавы, однофазные в твердом состоянии, в которых один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого (или других) компонента располагаются в решетке этого компонента, изменяя ее размеры (периоды решетки).

В магниевом сплаве фаза матрицы является главным компонентом и всегда корродирует в первую очередь. Растворы, присутствующие в матрице, оказывают сильное влияние на ее коррозионное поведение. Например, Al-содержащая матрица Mg с возрастанием концентрации Al может становиться более инертной [214,228,248], что приводит к уменьшению скорости коррозии Mg–Al-матрицы. Содержание алюминия в твердом растворе может варьировать от 1,5 % в центре зерна до 12 % у границы зерна, рядом с β -фазой [9,249]. Изменение концентрации твердого раствора может привести к изменению коррозионного потенциала и активности пары катод/анод, что, в свою очередь, вызовет образование микрогальванопар внутри зерна и приведет к коррозионному разрушению центра зерна (рис. 2.12) [250].

Другой тип коррозионного разрушения за счет гальванического эффекта характерен для группы сплавов магния, содержащих Zr в качестве одной из основных легирующих добавок (сплав ZE41, масс.%: 3,5–5,0 Zn; 0,4–1,0 Zr; остальное – магний). Концентрация циркония максимальна в центре зерна, поэтому сплав менее коррозионно-устойчив по границе зерна (рис. 2.13).



Рис. 2.12. Морфология коррозионного процесса для сплава AZ91E после 4 ч выдержки в 5% растворе NaCl [9]



Рис. 2.13. Поперечный шлиф сплава ZE41 после 75 ч выдержки в 5% растворе NaCl [9]

Вторичные фазы

Вторичные фазы, интерметаллиды – химические соединения двух или более металлов. Свойства и кристаллическая решетка таких соединений резко отличаются от свойств и кристаллической решетки образующих исходных компонентов.

Практически все интерметаллические фазы магния в промышленных магниевых сплавах имеют более положительный потенциал и являются более устойчивыми в сравнении с магниевой матрицей [21,214,247,248,251]. Данные фазы могут играть роль микрогальванических катодов, способных либо ускорить коррозию матрицы, либо послужить коррозионным барьером, замедляя или ограничивая коррозионное развитие в сплаве магния [252,253]. Следовательно, вторичные фазы могут играть двойную роль при коррозии магниевых сплавов [21,228,247,248] (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Модель, иллюстрирующая двойную роль вторичных фаз в сплаве магния в ходе коррозионного процесса [9]

Например, β-фаза в сплаве AZ может служить либо коррозионным барьером, замедляющим коррозию, либо гальваническим катодом, ускоряющим коррозионный процесс, в зависимости от количества и характера распределения вторичной фазы в сплаве. Хорошо распределенная в сплаве и непрерывная β-фаза эффективна в остановке развития коррозии, в то время как даже небольшое количество дискретно расположенной β-фазы ускоряет коррозию.

Для магниевых сплавов, не содержащих алюминий, коррозионный процесс, вероятнее всего, происходит по границе области, прилегающей к вторичной фазе, коррозионное разрушение наблюдается по границе зерна [251,254]. В настоящее время данная модель двойной роли вторичной фазы широко используется для объяснения процесса коррозии многих магниевых сплавов в различных условиях окружающей среды.

2.1.6 Локальная коррозионная активность сплавов магния

Высокая электрохимическая активность сплавов магния ограничивает область их применения [21,255]. Известным научным подходом к созданию защиты деталей от коррозионной деградации Мg сплавов является создание на их поверхности барьерного слоя, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке. Вместе с тем эффективного способа решения указанной проблемы пока не найдено. Ведутся работы, направленные на установление механизма и кинетики процесса коррозии в различных условиях [256]. Решение данной задачи имеет первостепенное значение для разработки способов формирования защитных антикоррозионных покрытий на сплавах магния. Большой вклад в получение необходимой информации в этом направлении вносят локальные сканирующие электрохимические методы. Современная приборная база позволяет проводить исследования электрохимической активности материала на микроуровне с выявлением механизма коррозии. Установлено [131], что коррозионные процессы, протекающие на границе электрод/электролит, гетерогенны, что обусловлено составом и микроструктурой поверхности исследуемых систем. Тем не менее в научной литературе не часто встречаются работы, использующие локальные сканирующие электрохимические методы для изучения коррозионных процессов.

В настоящей главе представлены и обобщены экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов конструкционных деформируемых магниевых сплавов, относящихся к двум системам: Mg–Mn–Ce (сплав MA8, ГОСТ 14957-76) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10, ГОСТ 56031-2014) [257] (табл. 2.5).

Для стандартизации поверхности все образцы были предварительно механически отшлифованы наждачной бумагой с уменьшением зернистости абразивного материала (SiC) до 15 мкм и затем отполированы на притирочных пленках из оксида алюминия (Thorlabs Inc., CIIIA) с размером зерна до 3 мкм. В качестве смазывающего вещества на этапе полировки использован этанол. После полировки образцы были промыты деионизированной водой, обезжирены этанолом и высушены на воздухе.

Специфика результатов данного исследования заключается в установлении кинетики и механизма процесса коррозии, протекающего на поверхности магниевых сплавов, локальными сканирующими электрохимическими методами в сочетании с традиционными методами оценки поведения материала в агрессивной среде.

Сплав системы Mg-Mn-Ce

Для установления влияния гетерогенности состава сплава на его коррозионные свойства использована пластина из сплава магния MA8 (система Mg–Mn–Ce), запрессованная в эпоксидную смолу. Исследуемая площадь поверхности составляла 6,0 × 1,4 мм. В качестве коррозионно-активной среды служил 0,3 мМ (0,002 %) раствор NaCl (σ = 150 мкСм/см). Сканирование об-

Концентрация элементов (масс.%) в составе сплавов МА8, ВМД10

Элемент	МА8 ВМД1	
Y	-	6,80–7,40
Mn	1,5–2,5	-
Cd	-	0,75
Zr	_	0,40–0,45
Ce	0,15–0,35	-
Zn	0,3	0,80
Si	0,1	0,04
AI	0,1	0,04
Cu	0,05	0,03
Fe	0,05	0,06
Ni	0,007	0,005
Be	0,002	0,002
Mg	96,50–97,70	90,40–91,10

Примечание. Состав исследуемых образцов установлен с использованием оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-MF Plus, Shimadzu, Япония). ласти осуществлялось в течение 76 ч на установке M370 (PAR, США) согласно методике, представленной в разделе 1.2, при катодной поляризации образца: сила тока между рабочим электродом (исследуемым образцом) и противоэлектродом (платиновая проволока) составляла 1 мкА.

Коррозионный процесс сплава MA8 в растворе NaCl активируется спустя 4 ч выдержки, на что указывает эволюция гетерогенного распределения локального потенциала, представленная изменением интенсивности цветовых комбинаций на SVET-карте (рис. 2.15а). После 16 ч процесс коррозии интенсифицируется, неоднородность распределения потенциала по поверхности сплава MA8 усиливается и приобретает более выраженный характер (рис. 2.15б). Наблюдается локализация катодных областей – красных зон на поверхности с более высоким значением потенциала. Увеличение времени выдержки сплава до 32-37 ч усиливает локализацию катодных зон (рис. 2.15 в, г). Дальнейшая выдержка образца в агрессивной хлоридсодержащей среде приводит к сужению площади анодной зоны (синий цвет с меньшим значением потенциала) (рис. 2.15 д, е). После 49-60 ч выдержки образца отмечаются процессы частичной пассивации сплава магния за счет образования пленки MgO/Mg(OH)₂. Тем не менее распределение потенциала по поверхности указывает на то, что анодная область, непосредственно прилегающая к катодным участкам, по-прежнему является активной.

Формирование и эволюция во времени размера и формы областей электрохимической гетерогенности, а также перемещение данных участков по поверхности вызвано наличием в сплаве легирующих добавок и образующихся в микроструктуре сплава интерметаллических включений и вторичных фаз, обладающих более высоким потенциалом по отношению к чистому магнию. В частности, коррозионное поведение исследуемого сплава МА8 обусловлено влиянием легирующего элемента церия и примесей Fe, Cu, Ni (табл. 2.5). Установлено, что легирование церием приводит к формированию таких интерметаллидных фаз, как Mg₉Ce [131,258] и Mg₁₂Ce [259]. Се также находится в раство-



Рис. 2.15. SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния MA8, в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: 4 ч (а), 16 (б), 32 (в), 37 (г), 49 (д), 60 ч (е)

ренном состоянии в α-матрице магния. Присутствие железа в качестве примеси увеличивает скорость коррозии магниевого сплава по сравнению с чистым магнием [260,261]. Добавление Mn в качестве легирующего элемента разработчиками сплава направлено на снижение электрохимической активности материала за счет связывания примесей Fe, Ni, Со в интерметаллиды и уменьшения их высокого катодного потенциала и, соответственно, снижения их влияния на скорость коррозии. Например, марганец образует такие фазы с железом, как α-Fe(Mn), β-Mn(Fe), которые препятствуют деполяризации микроскопических катодов (примесей) [262].

Таким образом, гетерогенность состава магниевого сплава обусловливает неоднородность распределения потенциала по поверхности материала, возникновение локальных гальванопар, ответственных за высокую коррозионную активность (так как фазы и интерметаллические включения обладают отличным друг от друга, а также от матрицы α-Mg электродным потенциалом). В процессе интенсификации на анодных областях сплава магния электрохимических реакций, обусловливающих его коррозионную деградацию, и пассивации катодных областей за счет образования поверхностной пленки наблюдается динамическое перераспределение градиента потенциала по поверхности материала с увеличением времени его пребывания в агрессивной среде [49,131,263].

Результаты исследования распределения потенциала на поверхности образца методом SVET коррелируют с данными оптической микроскопии (рис. 2.16). Анодные участки сплава подвергаются интенсивному электрохимическому растворению при длительном контакте с агрессивной средой, и, следовательно, уровень их поверхности понижается относительно первоначального (уровень эпоксидной смолы). Стоит отметить, что площадь анодных зон, где происходит коррозионный процесс, превышает площадь катодных областей. Уровень поверхности катодных участков практически не изменяется в ходе эксперимента (рис. 2.16). Это свидетельствует о гетерогенном характере коррозионного процесса на сплаве магния MA8.

Анализ экспериментальных данных указывает на высокую электрохимическую активность и, как следствие, интенсивную коррозионную деградацию сплава магния MA8 в агрессивной среде с низкой концентрацией NaCl (0,3 мМ). Схожие результаты были получены для других сплавов магния системы Mg–Mn–Ce: MA8пч, MA17 [257].

Для подтверждения результатов эксперимента поверхность сплава магния MA8 без покрытия была дополнительно исследована методом сканирующего зонда Кельвина (SKP). До выдержки образца в 3% растворе NaCl по поверхности сплава получено неоднородное распределение потенциала, обусловленное разницей между величинами работы выхода материала на различных участках поверхности (рис. 2.17). После 25 ч эксперимента наблюдалось более однородное распределение потенциала по поверхности образца (рис. 2.17), что связано с образованием гидроксидной пленки на поверхности магниевого сплава и, следовательно, с более равномерным протеканием процесса коррозии по всему сплаву. Полученные результаты свидетельствуют о частичной пассивации поверхности магниевого сплава в процессе выдержки в агрессивной среде.

Сплав системы Mg-Zn-Zr-Y

Исследуемая площадь поверхности пластины из сплава магния ВМД10 (система Mg– Zn–Zr–Y) была равна 8,0 × 4,2 мм. Коррозионно-активной средой служил 0,3 мМ раствор NaCl. Мониторинг коррозионного процесса осуществляли в течение 76 ч при катодной поляризации образца (1 мкА) с помощью установки М370 (PAR, США) согласно методике, представленной в разделе 1.2.



Рис. 2.16. Корреляция экспериментальных данных, полученных с помощью метода SVET (a) и оптической микроскопии (б)



Рис. 2.17. Распределение потенциала по поверхности сплава магния МА8: (а) – до выдержки; (б) – после 25 ч выдержки образца в 3% растворе NaCl (SKP-метод)

Методом SVET была зарегистрирована активация процесса коррозии на поверхности сплава магния ВМД10 сразу после начала эксперимента, о чем свидетельствует неоднородное распределение цвета на рис. 2.18а. Сравнение экспериментальных данных показывает, что коррозионное поведение, кинетика развития коррозионного процесса и специфика распределения анодно-катодных областей на сплаве ВМД10 отличаются от таковых на сплаве МА8. После 8 ч испытаний (рис. 2.18б) картина распределения потенциала становится более локализованной. Методом SVET зафиксировано образование анодных зон (на рисунке обозначены синим цветом). Остальная площадь (красный цвет) менее подвержена воздействию коррозионной среды. При выдержке образца от 15 до 22 ч



Рис. 2.18. SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния ВМД10 в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: 1 ч (а), 8 (б), 15 (в), 22 (г), 44 (д), 73 ч (е)

наблюдается перемещение локальных анодных зон (рис. 2.18 в, г), что связано с коррозией α-фазы магния.

Установлено, что для магниевых сплавов, относящихся к системам Mg–Zn–Zr–Y (ВМД10) и Mg–Zn–Zr (MA14 и MA20), характерно образование следующих устойчивых фаз: MgZr, ZrZn₂, Zr₃Zn₂, Zr₄Zn, Mg₇Zn₃RE (RE – редкоземельный элемент) [131,258]. Различные значения электродного потенциала данных фаз и α-фазы магния (α-Mg) обусловливают гетерогенный характер развития процесса коррозии сплава. Так, потенциал Т-фазы (Mg₇Zn₃RE) на 100 мВ превышает потенциал прилегающей к ней матрицы магния, а разность потенциалов между фазой Zr₄Zn и α-Mg составляет 180 мВ [44]. Таким образом, присутствующие в сплаве ВМД10 фазы Mg₇Zn₃Y и Zr₄Zn (рис. 2.19) выступают локальными катодами в процессе коррозии, образуя характерные микрогальванопары с α-матрицей магния.

После выдержки образца в агрессивной среде в течение 44 ч SVET-карта распределения потенциала указывает на формирование локальной анодной зоны (рис. 2.18д), над которой было зафиксировано интенсивное выделение водорода. Данный процесс обусловлен отрицательным дифференц-эффектом, являющимся одной из особенностей коррозии магниевых сплавов [22,45,198,201,264]. Отрицательный дифференц-эффект проявляется

Глава 2



Рис. 2.19. Распределение потенциала по поверхности сплава магния ZE41, установленное методом силовой микроскопии сканирующего зонда Кельвина [44]

интенсификацией скорости выделения водорода над анодным участком поверхности, что приводит к ускорению деградации магниевого сплава при анодной поляризации.

Анализ распределения потенциала по линии профиля (АБ) на поверхности сплава ВМД10 обнаруживает существенную разницу между значениями потенциала анодной зоны и матрицы магния, она составляет –900 мкВ (рис. 2.20). SVET-карта, полученная через 73 ч выдержки образца (рис. 2.18е), свидетельствует об изменении положения анодных зон в процессе коррозии, а также о снижении интенсивности деградации образца. При этом распределение катодных областей на поверхности сплава остается постоянным в течение всего периода выдержки образца в хлоридсодержащей среде [49,131].

Анализ разницы пиковых значений локальных потенциалов катодных и анодных участков образцов (ΔE) указывает на лучшую коррозионную стойкость сплава MA8 в агрессивной среде по сравнению со сплавом ВМД10. Величина ΔE для сплава MA8 в 13 раз меньше соответствующего значения для сплава ВМД10 (90 против 1230 мкВ). Полученные результаты согласуются с меньшим значением локальной плотности тока в анодной зоне для сплава MA8 (2,25 против 42,50 мкА/см² для сплава ВМД10), рассчитанным по значениям анодного потенциала в области локального минимума (-0,045 мВ для MA8 и -0,85 мВ для ВМД10) согласно уравнению (1.7) [131].



Рис. 2.20. Распределение потенциала, отражающее анодную область на сплаве Mg BMД10: (а) – падение потенциала на линии скана АБ, (б) – синяя зона на SVET-карте

На основании полученных SVET-данных можно заключить, что коррозионный процесс на поверхности сплава BMД10 протекает по границе катодных фаз (например, T-фаза, Zr₄Zn) с интенсификацией активности локальных анодных областей, что вызывает более серьезную деградацию данного материала в сравнении со сплавом MA8. Вероятность формирования областей с различной электрохимической активностью обусловлена распределением вышеупомянутых фаз в объеме сплава, а также значением их потенциалов коррозии. Распределение фаз зависит от процесса изготовления сплава, в технологический цикл которого может входить термическая обработка. Данная операция за счет уменьшения размера зерна способствует устойчивости материала в коррозионной среде, повышая коррозионное сопротивление поверхности материала, т.е. области, в наибольшей степени подверженной коррозионной деградации. Тем не менее полученные результаты заставляют сделать вывод, что термическое воздействие не является надежной защитой сплава магния от интенсивного процесса его растворения.

Аналогично сплаву MA8, для сплава ВМД10 данные, полученные с помощью метода SVET, полностью согласуются с данными оптической микроскопии (рис. 2.21). Анодные участки четко коррелируют с дефектами, питтингами, образованными на поверхности сплава.

Близкий состав сплавов магния ZE41 и ВМД10 дает возможность предположить сходство в развитии процесса микрогальванической коррозии данных материалов в агрессивной среде. Предполагаемый механизм коррозии сплава магния ZE41 (масс.%: 4,2 Zn; 0,7 Zr; 1,3 RE; остальное – Mg) представлен на рис. 2.22 [44]. Этот механизм учитывает формирование на поверхности α-матрицы сплава слоя Mg(OH)₂ в результате анодного растворения магния и катодного образования ионов OH⁻. Гетерогенность данной пленки обусловлена наличием микровключений и вторичных фаз в структуре сплава (рис. 2.22а).

На поверхности вторичных фаз происходит выход ОН-ионов за счет протекания катодной реакции, приводящей к локальному подщелачиванию (росту pH), что интенсифицирует формирование пленки Mg(OH)₂ (рис. 2.22б). Коррозионный процесс реализуется на анодных областях сплава и преимущественно протекает по границе зерна. Таким образом, процесс деградации материала ускоряется за счет катодной активности Т-фазы.

Дальнейший этап развития процесса коррозии включает интенсивное растворение α-матрицы сплава за счет наличия в структуре материала включений интерметаллидов, например Zr₄Zn. Данные катодные области ускоряют процесс деградации сплава за счет его растворения и формирования большого количества продуктов коррозии, которые можно зафиксировать после непродолжительной выдержки образца.

Таким образом, на основе полученных методом SVET экспериментальных результатов установлено, что процесс коррозионной деградации сплавов магния MA8 (система Mg–Mn–Ce) и BMД10 (Mg–Zn–Zr–Y) в агрессивной хлоридсодержащей среде является гетерогенным и напрямую зависит от неоднородности состава и структуры сплава. Ключевым фактором инициации и интенсификации коррозионной активности упомянутых сплавов магния является формирование микрогальванопар на поверхности материала. Методом SVET установлено более высокое сопротивление процессу коррозии сплава MA8 в сравнении со сплавом BMД10. Причина данной коррозионной стойкости заключается в меньшем количестве вторичных фаз, находящихся в структуре сплава MA8. Данные фазы выполняют роль катодов по отношению к α -матрице сплава. Другими словами, вторичные фазы сплава BMД10 в агрессивной среде имеют более положительный в сравнении с α -фазой магния электродный потенциал, что ускоряет процесс ее растворения. Вторичные фазы сплава MA8, по данным SVET, также обладают бо́льшим потенциалом





Рис. 2.21. Сопоставление экспериментальных результатов, полученных с использованием методов SVET (а) и оптической микроскопии (б) на сплаве магния ВМД10

относительно основной матрицы магния, однако электрохимическая активность вторичных фаз, входящих в состав сплава ВМД10, существенно выше, чем в сплаве МА8.

Для дальнейшей детализации зон электрохимической гетерогенности сплава ВМД10 методом SVET на установке Applicable Electronics (США) было изучено распределение плотности тока по поверхности данного материала (согласно методике, представленной в разделе 1.2) (рис. 2.23).

Зафиксирована высокая электрохимическая активность образца непосредственно в первый час съемки (рис. 2.23). В это время образуются анодные зоны небольшого размера с максимальной плотностью тока 60 мкА/см².

После 12 ч выдержки образца наблюдается интенсификация растворения анодных участков сплава с формированием питтинга на его поверхности (рис. 2.24). Плотность тока в анодной области достигает 350 мкА/см². Оптическое изображение поверхности образца после 12 ч электрохимических тестов подтверждает формирование зоны питтинга (рис. 2.24).



Рис. 2.22. Схема, описывающая механизм микрогальванической коррозии сплава магния ZE41, включающий: (a) – образование слоя Mg(OH)₂ на поверхности а-матрицы магниевого сплава, (б) – протекание локальной коррозии на гетерогенных участках поверхности [44]



Рис. 2.23. Оптическое изображение исследуемой поверхности (отмечена пунктиром) сплава магния ВМД10 перед проведением SVET-теста и распределение плотности тока по поверхности образца после 60 мин выдержки в 0,05 M растворе NaCl



Рис. 2.24. Оптическое изображение исследуемой поверхности сплава магния ВМД10 и распределение плотности тока по поверхности образца после 12 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

Детальный анализ распределения плотности тока в зоне питтинга представлен на рис. 2.25. Надо отметить, что максимальное значение плотности анодного тока наблюдалось после 12 ч выдержки. С течением времени анодная активность начинает снижаться, и после 17 ч плотность тока достигает 21 мкА/см². В зоне питтинга наблюдаются близко расположенные катодные и анодные участки – гальванопары, способствующие растворению α-матрицы магния. В ходе выдержки образца катодные и анодные зоны в области питтинга перемещаются, что свидетельствует об интенсивной локальной электрохимической активности образца.

Таким образом, результаты, полученные методами SVET с использованием двух сканирующих установок, согласуются друг с другом, указывая на высокую коррозион-



Рис. 2.25. Фотография области питтинга (а) и эволюция распределения плотности тока по поверхности сплава магния ВМД10 после 13 ч (б), 14 (в), 15 (г), 16 (д) и 17 ч (е) выдержки в 0,05 М растворе NaCl

ную активность сплава ВМД10. При этом стоит отметить, что результаты, полученные на устройстве фирмы Applicable Electronics, более детально представляют характер коррозионной деструкции материала и распределение/миграцию по поверхности анодно-катодных участков, образуемых на сплаве, в агрессивной хлоридсодержащей среде.

2.2 Антикоррозионные покрытия на сплавах магния

2.2.1 Коррозионная активность магниевых сплавов с покрытием, полученным методом ПЭО

Метод плазменного электролитического оксидирования используется для создания покрытий, улучшающих поверхностные свойства различных металлов и сплавов [40,51,62,73,89,93,95,265]. Пористые покрытия получаются при поляризации подложки в водном электролите. Плазменные разряды, протекающие на поверхности электрода в ходе ПЭО-процесса, приводят к формированию покрытий, схожих с керамическими. Электрические, коррозионные, механические и термические свойства данных покрытий вызывают интерес, связанный с возможностью их использования в аэрокосмической, автомобильной промышленности, на поверхности деталей для инженерного оборудования, а также в медицине. Данный метод может быть применен для антикоррозионной защиты магниевых сплавов [40,52–61,63–72,74,77–80,110,131,244,258].

С целью установления влияния ПЭО-обработки на электрохимические характеристики магниевых сплавов МА8 и ВМД10 были исследованы образцы без покрытия и с защитным слоем.

Плазменное электролитическое оксидирование проводилось с помощью реверсивного тиристорного источника тока ТЕР4–100/460H–2–2УХЛ4 [87,93], 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. Базовое покрытие формировали методом ПЭО в различных водных растворах, при соблюдении определенных условий. Состав и концентрации растворов подбирали на основе анализа литературных данных [266–268] и результатов собственных экспериментов [87,131,138,269].

ПЭО-покрытия на поверхности магниевых сплавов, о которых идет речь в данной главе, сформированы в растворе, содержащем ортосиликат и фторид натрия (силикатнофторидный, СФ-электролит): Na₂SiO₃·5H₂O, 15 г/л, и NaF, 5 г/л. Плазменную электролитическую обработку сплавов проводили в течение 10 мин с использованием биполярного режима поляризации, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [87,270]. 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/см². 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 импульсов составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Для контроля и поддержания температуры электролита (15 °C) во время процесса оксидирования было использовано устройство Smart Chiller H150-3000 (LabTech Inc., Hopkinton, MA, CША).

Поверхностные слои исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА). РФА образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием источника CuK α -излучения, при напряжении и токе генератора 40 кВ и 40 мА соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили при фокусировке по геометрии Брегга–Брентано в диапазоне $2\theta = 5^{\circ}$ –90° с шагом 0,02°. Согласно данным РФА, базовое ПЭО-покрытие состоит из внешнего пористого слоя, включающего преимущественно ортосиликат магния (Mg₂SiO₄) и оксид магния (MgO), и внутреннего, более компактного подслоя фторида магния (MgF₂) [24].

Испытания методом потенциодинамической поляризации (PDP) проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации материала в различных растворах. Образцы были исследованы методом PDP в 3% водном растворе NaCl (pH = 7) с использованием электрохимической системы 12558WB (Solartron Analytical, Великобритания), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1255В под управлением персонального компьютера.

Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами $20 \times 20 \times 1$ мм. Электрохимические испытания проводили в растворах в трехэлектродной ячейке K0235 Flat Cell (PAR, CША) при комнатной температуре. Во всех экспериментах площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с раствором, была равна 1 см². Все электрохимические параметры были рассчитаны на данную площадь. Перед экспериментом образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин для стабилизации потенциала коррозии E_c . Образцы поляризовали начиная от потенциала $E = E_c - 300$ мВ до $E_c + 900$ мВ в анодном направлении. Измерения выполняли при скорости развертки 1 мВ/с в соответствии со стандартом ASTM G5-14 (Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM International, 2014) [271–273]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод K0265 Ag/AgCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,201 В). В качестве противоэлектрода использовали платиновую сетку.

Для моделирования полученных экспериментальных данных (зависимости изменения плотности тока *I* относительно значения потенциала *E*) использовался метод Левенберга–Марквардта (LEV). Моделирование проводили в диапазоне от $E_c - 250$ мВ до $E_c + 100$ мВ согласно уравнению:

$$I = I_{\rm c} \left(10^{(E-E_{\rm c})/\beta_{\alpha}} + 10^{-(E-E_{\rm c})/\beta_{\rm c}} \right). \tag{2.66}$$

Метод LEV позволяет рассчитать точные значения плотности тока коррозии (I_c), потенциала коррозии (E_c), а также углы наклона катодного, β_c , и анодного, β_a , участков поляризационной кривой [87,274,275]. Значения поляризационного сопротивления (R_p) были определены в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне $E_c \pm 20$ мВ, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала, по уравнению

$$R_p = \Delta E \,/\,\Delta I \tag{2.67}$$

при скорости развертки 0,167 мВ/с [276,277].

Для управления экспериментом использовали программное обеспечение CorrWare (Scribner Associates, CША). Данные PDP обработаны с использованием программного обеспечения CorrView (Scribner Associates, США). Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости результатов.

Основные электрохимические параметры магниевых сплавов, полученные при анализе потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 2.26), представлены в табл. 2.6.

Экспериментальные результаты подтверждают SVET-данные о более высоких антикоррозионных свойствах сплава магния MA8 по сравнению со сплавом BMД10. Анализ коррозионного поведения магниевых сплавов в 3% растворе NaCl указывает, что сплав MA8 обладает бо́льшим поляризационным сопротивлением и для него характерны более низкие значения плотности тока коррозии.

Сформированные ПЭО-покрытия снижают электрохимическую активность сплавов магния: плотность тока коррозии уменьшается, поляризационное сопротивление увеличивается (табл. 2.6). Химически устойчивые соединения, входящие в состав покрытия, увеличивают сопротивление материала коррозии.

Изучение коррозионного поведения магниевых сплавов с защитными ПЭО-покрытиями на поверхности в различных агрессивных средах важно для научно-технической сферы. Учитывая высокую коррозионную активность магния и его сплавов в растворах даже с низкой концентрацией хлорида натрия, появление дефекта в защитном слое будет способствовать ускорению деградации материала.

Гетерогенность и электрохимическую активность образца сплава магния MA8 с ПЭО-покрытием изучали методами SVET и SIET в течение 30 ч выдержки образца в 0,05 М растворе хлорида натрия (рис. 2.27). Пластинки образцов сплава с ПЭО-слоем

размером $1,0 \times 1,0 \times 0,15$ см были закреплены на поверхности полимерной таблетки из эпоксидной смолы. Область сканирования составила $4,2 \text{ мм}^2$.

SVET-данные говорят о снижении электрохимической активности образца в результате формирования защитного покрытия. Плотность анодного тока не превышала 1 мкА/см² (рис. 2.27б), что указывает на высокие антикоррозионные свойства, достигаемые обработкой сплава методом ПЭО. Значения локального рН по Таблица 2.6 Электрохимические характеристики магниевых сплавов без покрытия (верхняя строка) и с ПЭО-слоем (нижняя строка)

Тип образца	<i>R</i> _р , Ом∙см²	I _с , А/см²	<i>Е</i> _с , В
	1,8·10 ³	5,3·10 ⁻⁵	-1,56
MA8	6,0·10 ⁴	3,4.10-7	-1,51
ВМД10	1,2·10 ³	7,5·10 ^{–₅}	-1,68
	3,6·10⁴	5,7·10 ⁻⁷	-1,66

*Примечание. R*р – поляризационное сопротивление, *I*_C – плотность тока коррозии, *E*_C – потенциал коррозии.



Рис. 2.26. Кривые, полученные методом потенциодинамической поляризации, для образцов сплавов магния МА8 (а) и ВМД10 (б) без покрытия и с ПЭО-слоем



поверхности исследуемого материала находятся в диапазоне 7,0–7,6, свидетельствуя об отсутствии интенсивных процессов коррозии материала, характеризующихся подщелачиванием среды (рис. 2.27в). Тем не менее через 20 ч метод SIET начинает фиксировать на микроуровне формирование на поверхности материала электрохимически неоднородных участков. Результат дальнейшей выдержки образца с ПЭО-покрытием представлен на рис. 2.28.

Интенсивное изменение электрохимической активности образца наблюдается после 26 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано формирование микрогальванопар на различных участках поверхности исследуемой области. Плотность анодного тока в активных зонах достигает 180 мкА/см² (рис. 2.28д), значения pH сдвигаются в щелочной диапазон и повышаются до 9,9 (рис. 2.28 б, к). Электрохимическая гетерогенность, установленная методами SVET и SIET, подтверждается оптическими изображениями исследуемой области (рис. 2.29).

Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличивается со временем выдержки образца в коррозионно-активной среде, наблюдается формирование питтингов в защитном слое на электрохимически активных участках, зафиксированных методами SVET/SIET. Таким образом, с увеличением времени воздействия коррозионной среды защитная функция ПЭО-покрытия ослабевает и в нем появляются дефекты.

2.2.2 Кинетика коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта на ПЭО-слое

Поведение образцов из магниевых сплавов с ПЭО-покрытиями в коррозионно-активной среде представляет большой научный и практический интерес. Поскольку магний подвержен коррозии в хлоридсодержащих водных средах, возникновение дефекта в покрытии будет приводить к интенсификации растворения подложки. Возможности локальной электрохимической импедансной спектроскопии позволяют изучить характер неоднородности ПЭО-слоя, сформированного на магниевом сплаве.


Рис. 2.28. Эволюция распределения плотности тока (левая колонка) и pH (правая колонка) по поверхности сплава магния MA8 с ПЭО-покрытием в течение 26 ч (a, б), 27 (в, г), 28 (д, е), 29 (ж, з), 30 ч (и, к) выдержки материала в 0,05 M растворе NaCl. Размеры исследуемой зоны, представленные на карте (и), относятся ко всем картам распределения локальной плотности тока и pH (а–к)



Рис. 2.29. Фотографии исследуемой области образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием на поверхности после 26 (а) и 30 (б) ч выдержки материала в 0,05 М растворе NaCl

Для этой работы использовался образец магниевого сплава MA8 (S = 1,14 см²), запрессованный в полимер. После подготовки поверхности на торец данного образца наносили ПЭО-покрытие и к его нижней металлической части подводили электрический контакт (рис. 2.30). Таким образом, при исследовании неоднородности покрытия зонд сканировал следующие зоны гетерогенности: полимер, покрытие, сплав. Измерения проводили при потенциале свободной коррозии рабочего электрода. Переменнотоковый сигнал в 10 мВ подавался на электрод. Распределение значений импеданса и фазового угла по поверхности исследуемых образцов записывали при тестовой частоте возмущающего сиг-



Рис. 2.30. Схема размещения исследуемого образца сплава магния МА8 в полимерной таблетке. Покрытие расположено в центральной торцевой части образца

нала 1 кГц и 100 Гц. Результаты эксперимента отображали картографическим способом. Микрозонд сканировал исследуемую поверхность рабочего электрода в координатах плоскости x–y. Шаг зонда был отрегулирован таким образом, чтобы получить диаграмму 16 × 12 линий при сканируемой площади образца 4 × 3 мм. Электролитом служила вода с проводимостью 55,2 мкСм/см. С помощью специальной компьютерной программы IsoPlotTM было построено 3D-изображение распределения импеданса и фазового угла по всей поверхности исследуемых образцов (рис. 2.31).

Интенсивность окраски на рис. 2.31 отражает характер распределения значе-

ний импеданса (|Z|) и фазового угла (Θ) по поверхности и, следовательно, характеризует гетерогенность исходной поверхности сформированного ПЭО-покрытия.

С целью исследования кинетики развития коррозионно-активной зоны на поверхности ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве магния MA8, с помощью сверла был нанесен искусственный дефект размером 513 мкм. Затем зона дефекта была исследована методами LEIS и SVET как до протекания коррозионного процесса, так и через каждые 3 ч пребывания в 3% растворе NaCl в течение 15 ч, поскольку сплавы магния достаточно активно разрушаются под воздействием хлорид-ионов.

Методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии были изучены стадии развития коррозионного процесса, протекающего в зоне искусственно созданного дефекта [40] и установлены особенности локальных разрушений активной зоны.

После нанесения дефекта происходит уменьшение значения параметров модуля импеданса (рис. 2.31 Б, а). Однако можно заметить, что данная область имеет достаточно четкий контур, она ограничена в пространстве.

Через 3 ч выдержки образца в 3% растворе хлорида натрия помимо некоторого изменения параметров модуля импеданса (|Z|) данная область становится менее четкой, более размытой (рис. 2.31 В).

После выдержки образца с дефектом в течение 6 ч увеличиваются значения модуля импеданса (рис. 2.31 Г, а). Это связано с тем, что продукты коррозии в локальной области не вымываются из зоны прохождения коррозионных разрушений и тем самым пассивируют данную область, увеличивая значение сопротивления. Однако, если посмотреть на распределение значений фазового угла, можно заметить, что его абсолютная величина уменьшается, поскольку продукты коррозии, какими в данном случае являются гидроксиды, гидроксохлориды магния (Mg₃Cl(OH)₅·4H₂O), обладают очень малыми диэлектрическими (изоляционными) свойствами. Таким образом, мы имеем практически омический характер проводимости – фазовый угол стремится к нулю.

Тенденция развития коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта была в данной работе исследована методом LEIS также при фиксированном положении зонда над центром дефекта с записью импедансного спектра в широком диапазоне частот ($10^{-1}-10^5$ Гц). Если рассмотреть на комплексной плоскости кинетику развития коррозионных процессов, то первоначально мы имеем бездефектное покрытие с сопротивлением по активной составляющей, приблизительно равным 1,2·10⁶ Ом (рис. 2.32).

После нанесения дефекта сопротивление падает на порядок [40]. В ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде в течение 3–6 ч наблюдается некоторое увеличение значение модуля импеданса. Выдержка данного образца в 3% растворе хлорида натрия в течение 15 ч приводит к падению сопротивления на два порядка, резкому уменьшению модуля импеданса (|Z|) (рис. 2.33а), уменьшению четкости контура области дефекта, увеличению ее площади. Стоит заметить, что на финальном этапе данной работы была использована тестовая частота, равная 100 Гц, которая, согласно литературным данным [278], позволяет более эффективно исследовать коррозионные процессы, протекающие в зоне дефекта.

Импедансные спектры, полученные при расположении зонда над центром дефекта, были описаны с использованием эквивалентной электрической схемы Рэндлса с целью сравнительной оценки изменения характеристик оксидных покрытий при коррозионном процессе. Эта схема учитывает не только резистивные и емкостные параметры слоя (*R* и *CPE*, элемент постоянного сдвига фаз, через который осуществляется перенос заряда при электрохимической реакции), но и кинетические характеристики этого процесса (элемент



Рис. 2.31. 3D-изображения модуля импеданса (a) и фазового угла (б) от пространственных координат для исходного образца с ПЭО-покрытием (А), для ПЭО-покрытия сразу после создания искусственного дефекта (Б), для ПЭО-покрытия после выдержки в коррозионно-активной среде в течение 3 ч (В), 6 ч (Г). Измерения проводили при тестовой частоте возмущающего сигнала 1 кГц



Рис. 2.32. Изменения импеданса (в комплексной плоскости) в зависимости от стадии развития дефекта (спектры сняты в центре дефекта). На вставке показана эквивалентная электрическая схема Рэндлса, которая использована для описания экспериментальных импедансных спектров



Рис. 2.33. 3D-изображения модуля импеданса (a) и фазового угла (б) от пространственных координат для ПЭО-покрытия после выдержки в коррозионно-активной среде в течение 15 ч. Измерения проводили при тестовой частоте возмущающего сигнала 100 Гц

Варбурга *W*). Элемент *СРЕ* использован вместо идеальной емкости, поскольку моделируемые этим элементом слои гетерогенны по структуре и составу. Импеданс этого элемента описывается следующей формулой [174]:

$$Z_{CPE} = 1 / [Q (j \omega)^{n}],$$
(2.68)

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$); $j = \sqrt{-1}$ (*j* – мнимая единица); *n* – экспоненциальный коэффициент, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \le n \le 1$); *Q* – коэффици-

ент *CPE*, или постоянная *CPE*, являющийся частотно независимым параметром [48,279]. При n = 1 *Q* вырождается до идеальной емкости. В случае n = 0, -1 элемент *CPE* становится проводимостью (1/*R*) и индуктивностью (*L*) соответственно [87,275,280]. В данной работе показатель степени согласно расчетам изменялся от 0,66 до 0,88, что говорит о емкостном характере CPE. Таким образом, основными параметрами, характеризующими границу раздела электрод/электролит, являются в предложенной модели сопротивление переноса заряда *R* и емкость двойного электрического слоя, описываемого элементом *CPE*. Изменение этих параметров со временем выдержки образца в коррозионно-активном растворе показано на рис. 2.34.

Представленные данные свидетельствуют о дискретном характере развития зоны, подверженной коррозии. При общей тенденции снижения сопротивления продуктов коррозии в исследуемый период, через 6 ч выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается небольшое повышение сопротивления, обусловленное, вероятно, увеличением толщины слоя продуктов коррозии, снижающих подвод активных компонентов к зоне коррозионного разрушения. В пользу этого предположения говорит снижение значений предэкспоненциального множителя Q в указанный период. Подрыв пленки изнутри активизирует коррозионный процесс, о чем свидетельствует тенденция изменения параметров на рис. 2.34.

Топография зоны дефекта и близлежащих к ней участков поверхности до и после выдержки образца в коррозионно-активной среде была исследована оптической микроскопией и дополнительно подтверждена с помощью бесконтактного лазерного сканирующего профилометра (OSP, optical surface profiler). Для реализации метода OSP использовалась электрохимическая рабочая станция M370 (Princeton Applied Research, США) с устройством OSP370. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.45. При проведении исследования луч лазера (650 нм) направляется на поверхность материала, с помощью сенсора-детектора отраженный свет улавливается, и определяется пройденное лучом расстояние. На основе полученных данных



Рис. 2.34. Изменение расчетных параметров эквивалентной электрической схемы в зависимости от времени выдержки ПЭО-покрытия в коррозионно-активной среде

формировали изображение рельефа исследуемой области, определяли параметры шероховатости.

Согласно оптическим измерениям и сканирующей профилометрии, площадь зоны дефекта не изменила свои размеры в течение всего эксперимента (рис. 2.35). Небольшое увеличение глубины и ширины дефекта связано с растворением сплава в центре активной зоны [41].

Методом сканирующего вибрирующего зонда (установка Scanning Electrochemical Workstation M370, PAR, США) было изучено изменение распределения потенциала в зоне дефекта и прилегающих к нему областях поверхности на различных стадиях коррозионного процесса. Образец из магниевого сплава MA8 при этом был погружен в 3% водный раствор NaCl (проводимость составляла 150 мкСм/см). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод.

Карта распределения потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области до выдержки в 3% растворе NaCl представлена на рис. 2.36а. После выдержки образца в течение 3 ч значение градиента потенциала в зоне дефекта увеличивается. Тенденция возрастания величины распределения потенциала сохраняется и продолжается после 6 ч выдержки образца (рис. 2.366). При этом отмечено уменьшение расстояния между эквипотенциальными точками (рис. 2.36б), что является результатом формирования продуктов коррозионного процесса на стенках искусственного дефекта.

12-часовая выдержка приводит к резкому уменьшению значения градиента потенциала (рис. 2.37а). На данной стадии продукты коррозионного процесса начинают осаждаться на дне дефекта, расстояние между эквипотенциальными точками возрастает. В результате частичной пассивации металла в зоне дефекта продуктами коррозионного процесса



Рис. 2.35. Топография области, прилегающей к искусственному дефекту в ПЭО-покрытии на сплаве магния МА8: (а) – до выдержки в 3% растворе NaCl, (б) – после 15 ч выдержки. Вставки – фотографии зоны дефекта



Рис. 2.36. Карты распределения значений градиента потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области: (а) – до выдержки, (б) – после 6 ч выдержки в 3% растворе NaCl



Рис. 2.37. Карты распределения значений градиента потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области: (а) – после 12 ч, (б) – после 15 ч выдержки в 3% растворе NaCl

коррозия интенсифицируется на неповрежденных участках покрытия. Данный процесс протекает в порах ПЭО-покрытия [40,41].

Когда время выдержки возрастает до 15 ч, градиент потенциала между неповрежденной частью покрытия и участком активной поверхности (зоны дефекта) снова увеличивается (рис. 2.37б), как и расстояние между эквипотенциальными точками, что является результатом интенсивности протекания процесса коррозии в зоне дефекта.

Таким образом, эксперименты показали, что коррозия в дефектной зоне развивается преимущественно на границе раздела сплав магния / покрытие. Кроме того, методы LEIS и SVET позволили установить стадийность и влияние продуктов коррозии на интенсивность процесса коррозионного разрушения сплава, что не может быть выявлено оптической микроскопией.

Уменьшение градиента потенциала между дефектным и неповрежденным участками поверхности в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде объясняется прохождением коррозионных процессов в зоне дефекта, в порах ПЭО-слоя и на границе раздела металлическая подложка / покрытие [41].

Результаты, полученные методами LEIS и SVET, сопоставимы на всех этапах коррозионного процесса.

2.3 Механические свойства ПЭО-слоев

Влияние плазменного электролитического оксидирования на механические характеристики и упругопластические свойства как ПЭО-слоя, так и приповерхностных слоев подложки материала было изучено на примере сплавов магния MA8 и BMД10 с ПЭО-покрытием. Поперечные металлографические шлифы (грани образцов размерами 8 × 2 мм²) изготавливали холодной заливкой в атмосфере вакуума при помощи импрегнатора Ероvас (Германия) с применением различных эпоксидных смол Struers (Германия), а также горячей заливкой под давлением 270 МПа и при температуре 180 °С с применением акриловых компаундов, на приборе Metapress-M (Metkon, Typция). Прецизионную резку полученных изделий осуществляли диском с алмазным напылением на Micracut 125 (Metkon, Турция), с постоянной подачей охлаждающей жидкости, на скорости 350 об/мин. Применение прецизионной резки позволяет исключить стадию шлифовки образцов с применением шлифовальной бумаги и перейти сразу к стадии полировки. Полировали образцы на станке Gripo 1V с автоматической головкой Forcimat (Metkon, Турция), с помощью которой можно поддерживать постоянное давление на образец в течение процесса шлифовки/полировки.

Микротвердость определяли на динамическом ультрамикротвердомере DUH-W201 (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester, Shimadzu, Киото, Япония) при использовании режима нагрузка–разгрузка и программного обеспечения Shimadzu DUH analysis Application v. 2.10.

За счет минимизации применяемой при индентировании нагрузки (диапазон ее изменения от 0,1 до 1960 мН) и высокой точности определения области тестирования становится возможным установление микротвердости тонких слоев, включая мягкие материалы, а также фиксирование поведения образца в ходе нагружения. Благодаря оптике прибора, обладающей 500- и 1000-кратным увеличением, реализуется точное перемещение столика с образцом в плоскости x-y с помощью микрометрических винтов. Наличие цифровой камеры позволяет получить фотографии исследуемой поверхности образца до и после тестирования.

Индентор для определения микротвердости представлял собой усеченную трехгранную алмазную пирамиду Берковича с углом при вершине равным 115°. Испытания проводили при максимальной нагрузке 20 мН, приложенной в течение 3 с, и скорости нагружения 5 мH/с. Универсальную микротвердость по шкале Мартенса (*HM*) определяли на основании нагрузочно-разгрузочных кривых, полученных в результате индентирования.

НМ рассчитывали с использованием уравнения (2.69) [281]:

UM - F

14

$$HM = F_{MAX}/A_{S}$$
, (2.69)
е F_{AX} – процеду контакта при F_{AX} равная

где F_{MAX} – приложенная максимальная нагрузка, A_{S} – площадь контакта при F_{MAX} , равная 26,43 D^2 , D – глубина проникновения индентора при F_{MAX} .

Модуль упругости (модуль Юнга, У) определяли по методу Оливера-Фарра [282].

Согласно результатам динамической ультрамикротвердометрии, микротвердость ПЭО-покрытия *HM* в 2–5 раз выше по сравнению с необработанным металлом (табл. 2.7). Это обусловлено тем, что в приповерхностном слое ПЭО-покрытия присутствует ортосиликат магния, обладающий высоким значением твердости благодаря строению, близкому к строению минерала (форстерита).

Таблица 2.7

Сплав	Исследуемая область	<i>НМ</i> , ГПа	У, ГПа	
ВМД10	Сплав	1,3	51,5	
	Приповерхностный слой подложки	1,2	50,0	
	ПЭО-покрытие	2,1	63,0	
MA8	Сплав	0,8	54,1	
	Приповерхностный слой подложки	0,7	53,2	
	ПЭО-покрытие	3,6	94,0	

Механические характеристики ПЭО-покрытий, сформированных на различных сплавах магния

Уменьшение модуля упругости и микротвердости для сплавов в приповерхностной зоне связано с образованием под покрытием аморфизированного слоя сплава магния в результате микросекундного высокотемпературного плазменного воздействия, реализуемого при ПЭО, и последующего резкого охлаждения материала после затухания плазменного микропробоя.

Покрытия, полученные методом ПЭО, улучшают не только антикоррозионные свойства, но и механические характеристики магниевых сплавов. ПЭО-покрытия обладают большей микротвердостью по сравнению с материалом подложки. НМ увеличивается в несколько раз в зависимости от типа обрабатываемого сплава (в 1,6 раза для сплава ВМД10 и в 4,5 раза для сплава MA8) (табл. 2.7).

Поскольку состав ПЭО-покрытия на магниевых сплавах неоднороден по толщине, в данной работе исследовали микротвердость различных участков подложки и покрытия. На рис. 2.38а представлена фотография поперечного шлифа сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием после определения механических характеристик.

Распределение значений микротвердости (рис. 2.38б) хорошо согласуется с данными, полученными методом энергодисперсионного анализа (ЭДС). ЭДС-анализ проведен с использованием приставки микроанализатора с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Распределение кремния, как одного из составляющих ПЭО-слоя, по толщине покрытия (рис. 2.38в) соответствует профилю кривой значений микротвердости.

По данным ЭДС, концентрация кремния во внешнем слое ПЭО-покрытия больше, чем во внутреннем (рис. 2.38в). Это объясняется механизмом внедрения Si в покрытие из силикатно-фторидного электролита, вследствие чего большая концентрация кремния наблюдается во внешней части ПЭО-слоя [270]. Таким образом, кремний является одним из основных элементов, обеспечивающих увеличение прочностных характеристик ПЭО-покрытий на магниевых сплавах.

Анализ нагрузочно-разгрузочных кривых для магниевых сплавов подтверждает данные, полученные методом ЭДС, о распределении кремния по толщине покрытия. На рис. 2.39 представлены динамические зависимости для сплава магния MA8.

Согласно полученным экспериментальным результатам, внешний слой ПЭО-покрытия, одним из составляющих компонентов которого является ортосиликат магния, тверже внутреннего слоя.



Рис. 2.38. Фотография поперечного шлифа сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а). АБ – линия индентирования; распределение значений микротвердости вдоль линии АБ (тонкая черная линия – линия тренда) (б); распределение кремния по толщине покрытия [270], сформированного в силикатно-фторидном электролите (в)





Рис. 2.39. Нагрузочно-разгрузочная динамическая зависимость глубины проникновения индентора в различные слои ПЭО-покрытия и подложку магниевого сплава МА8 от прикладываемой нагрузки. (а) – внешний слой ПЭО-покрытия, (б) – внутренний слой ПЭО-покрытия, (в) – подложка сплава

2.3.1 Исследование границы раздела ПЭО-покрытие/сплав методами LEIS и динамической ультрамикротвердометрии

Для исследования структурной гетерогенности границы раздела ПЭО-покрытие / сплав мы использовали никелид титана. Его большая по сравнению со сплавами магния коррозионная стойкость в водных солевых растворах электролитов позволяет провести более длительные эксперименты на коррозионную активность и с большей точностью определить влияние плазменного электролитического оксидирования на электрохимические и механические характеристики тонких, приповерхностных слоев исследуемого материала, а также установить изменение гетерогенности по структуре и свойствам подложки материала (NiTi) в результате нанесения ПЭО-покрытия.

При выполнении работы с применением метода LEIS использовали поперечный шлиф проволочного образца из никелида титана аустенитной ($Ni_{50,7}Ti_{49,3}$, ат. %) кристаллической модификации ($S = 1,16 \text{ мм}^2$, d = 1,22 мм), запрессованного в полимер, с покрытием, полученным плазменно-электролитическим оксидированием [81,283]. К нижней металлической части данного образца был подведен электрический контакт (рис. 2.40). Зонд в этом случае проходил над следующими гетерогенными областями: полимер, покрытие, сплав.

Поскольку никелид титана используется в имплантационной хирургии, то защита от выхода ионов никеля в физиологическую среду является чрезвычайно важной задачей. Предложенный в [283,284] способ нанесения ПЭО-покрытия позволяет создать слои, обладающие хорошими антикоррозионными свойствами [285]. Высокотемпературные плазменные микроразряды могут повлиять на физические и механические характеристики материала, прилегающего к покрытию, поэтому с применением локальной электрохимической импедансной спектроскопии были построены объемные изображения распределения модуля импеданса по всей поверхности исследуемого образца, находящегося в 3% растворе NaCl.

Как следует из экспериментальных данных плоскостного изображения и профиля распределения импеданса (|Z|) по исследуемой поверхности, область, прилегающая к покрытию, отличается по насыщенности цвета как от переходной зоны, так и от «глубинной» части металла (рис. 2.41).

Так как материал в аморфном состоянии, согласно литературным данным [286], обладает бо́льшим значением сопротивления по сравнению с кристаллической фазой, то было сделано предположение о том, что в данной зоне, размером ≈50 мкм, под покрытием в результате резкого высокотемпературного, плазменного процесса с последующим быстрым охлаждением образца формируется аморфизированный слой. Такие процессы, как известно, реализуются при плазменно-электролитическом оксидировании [40].

Влияние ПЭО на механические характеристики формируемого на никелиде титана покрытия и приграничной области



Рис. 2.40. Схема расположения исследуемого образца никелида титана NiTi в полимерной таблетке. Покрытие находится вокруг металлического центра на торце образца





Рис. 2.41. 3D-изображение распределения импеданса по поверхности образца NiTi (aycmeнит) с ПЭО-покрытием

сплава, расположенной под покрытием, было исследовано методом ультрамикротвердометрии. Для эксперимента использовали образцы NiTi в аустенитной (Ni_{50,7}Ti_{49,3}, aт.%) и мартенситной (Ni₅₀Ti₅₀, aт.%) кристаллических модификациях в виде проволоки диаметром 1,3 мм с ПЭО-покрытием. Поверхность поперечного шлифа была механически подготовлена согласно методике, изложенной в разделе 2.3.

На рис. 2.42 представлен вид поперечного шлифа после проведения эксперимента по изучению механических свойств. Размер исследуемого участка составлял приблизительно 150×150 мкм (10×10 точек). Участок включает в себя покрытие, подложку, прилегающую к покрытию, и некоторую часть полимера.

На рис. 2.43 приведены типичные нагрузочно-разгрузочные кривые для трех различных участков исследуемой поверхности образца из никелида титана мартенситной модификации. Можно заметить, что, в отличие от полимера и подложки, покрытие имеет некоторые изломы на начальном участке нагрузочной кривой. Такое поведение объясняется тем, что покрытие содержит поры, т.е. при определенной нагрузке поры продавливаются, скорость проникновения индентора увеличивается, и вследствие этого данные эффекты проявляются только при увеличении нагрузки.

Кроме того, присутствие в пленке двойного оксида никеля–алюминия (NiAl₂O₄) [81] предполагает существенное снижение микротвердости материала покрытия, так как микротвердость оксида никеля, с большой вероятностью образующегося при термолизе двойного оксида при ПЭО, весьма низка (800 МПа [81]). Средние значения микротвердости и модуля упругости были посчитаны для исследуемых материалов из эксперимен-



Рис. 2.42. Фотографии поперечного шлифа образцов с покрытиями на никелиде титана аустенитной (а) и мартенситной (б) модификации после проведения экспериментов



Рис. 2.43. Типичные диаграммы зависимости изменения глубины проникновения индентора (h) от прилагаемой силы (N) для подложки (a), покрытия (б) и полимера (в)

тальных данных (для никелида титана в аустенитной (α) и мартенситной (m) модификациях: $HM^a = 2,6 \pm 0,1$ ГПа, $HM^m = 2,0 \pm 0,1$ ГПа, $Y^a = 64 \pm 2$ ГПа, $Y^m = 57 \pm 2$ ГПа; для покрытия (c): $HM^c = 1,6 \pm 0,2$ ГПа, $Y^c = 30 \pm 2$ ГПа). Заметим, что покрытие имеет меньшие значения микротвердости и модуля упругости по сравнению с подложкой. Это является определенным преимуществом полученного материала при использовании его в качестве имплантатов в медицине, поскольку данные значения ближе к значениям естественной костной ткани.

Все представленные данные были обработаны специальными программами Statistica и OriginPro. На рис. 2.44 и 2.45 показано распределение значений микротвердости и модуля упругости для аустенитного и мартенситного образцов, в зависимости от расстояния до границы раздела покрытие/полимер. На рис. 2.44 представлены также данные, обработанные методом наименьших квадратов, но линия тренда строилась на основе полинома. В отличие от линейного распределения, которое использовалось дискретно в рамках одного материала (покрытие / никелид титана), полиномиальное распределение захватывало весь объем экспериментальных точек по обе стороны от границы раздела.



Рис. 2.44. Изменение микротвердости (а) и модуля упругости (б) по толщине ПЭО-покрытия и близлежащей области подложки никелида титана, находящегося в мартенситной и аустенитной форме, с использованием для аппроксимации экспериментальных данных линейной (А) и полиномиальной (Б) зависимости

На 3D-изображениях поверхности, построенных с помощью специальной программы Statistica (рис. 2.45), интенсивность окраски поверхности соответствует определенным полученным значениям микротвердости и модуля упругости.

В результате детального анализа экспериментальных данных может быть сделано заключение: микротвердость и модуль упругости уменьшаются равномерно в направлении к границе раздела покрытие/подложка. Это подтверждает, что поверхностные слои сплава, прилегающие к покрытию, имеют меньшие значения микротвердости и модуля упругости, чем в объеме. Надо отметить, что существуют некоторые неоднородности распределения значений в покрытии и в сплаве. Это объясняется кластерной структурой покрытия, его гетерогенностью по составу. Наблюдаемые максимумы могут быть вызваны неоднородными включениями, имеющими разные значения микротвердости и модуля Юнга, как в сплаве, так и в покрытии (рис. 2.45) [81,283].

Анализ полученных зависимостей не позволяет исключить влияние ПЭО на механические характеристики тонких слоев никелида титана, прилегающих к покрытию. Как линейная, так и полиномиальная интерпретация распределения значений микротвердости и модуля Юнга обнаруживают некоторый спад этих значений (в пределах единиц процентов) для слоев никелида титана, прилегающих к покрытию. Причина таких трансформа-



Рис. 2.45. Трехмерное изображение распределения значений микротвердости (a) и модуля упругости (б) по поперечному шлифу образца из никелида титана аустенитной (A) и мартенситной (Б) модификаций. Исследуемая площадь охватывает ПЭО-покрытие и близлежащие области подложки и полимера

ций в приграничных с покрытием слоях NiTi может заключаться в аморфизации сплава в результате плазменного электролитического оксидирования (как и в случае со сплавом магния). В отличие от термического окисления на воздухе (в результате которого резко возрастает твердость и хрупкость поверхностных слоев сплава титана), описанные выше изменения, наоборот, должны способствовать повышению механической и коррозионно-механической прочности обрабатываемого изделия, а также лучшей адгезии покрытия к подложке, так как возникающие на поверхности в результате изгиба концентраторы механического напряжения могут релаксировать в аморфном подслое за счет пластической деформации.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано по меньшей мере отсутствие отрицательного воздействия метода плазменного электролитического оксидирования на механические характеристики никелида титана [81,283]. Методом динамической ультрамикротвердометрии установлено существование в области сплава, прилегающего к покрытию, зоны с меньшими значениями микротвердости по сравнению с объемными слоями данного сплава (рис. 2.45а). Модуль Юнга в данной зоне также принимает меньшие значения по сравнению с «глубинными» слоями никелида титана (рис. 2.45б). Полученные результаты подтверждают процесс аморфизации сплава в результате ПЭО, установленный методом LEIS.

Следовательно, на примере никелида титана установлено влияние плазменного электролитического оксидирования на механические и электрохимические характеристики как покрытия, так и поверхностных слоев подложки обрабатываемого материала.

2.4 Скорость коррозионного разрушения магниевых сплавов (гравиметрический и волюмометрический методы анализа)

С целью определения коррозионной стойкости магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах и оценки уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев в течение длительного пребывания образца в агрессивной среде авторы монографии применяли традиционные методы определения скорости коррозионной деградации. Были использованы пластины сплавов магния с различными способами обработки поверхности (без покрытия, с ПЭО-покрытием). Общая площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с агрессивной средой, составляла 2,6 см² (10 × 10 × 1,5 мм).

Скорость деградации образцов в 3% растворе NaCl в течение 7 сут оценивали с помощью гравиметрического (весового) ($P_{\rm W}$) и волюмометрического (на основании объема выделившегося водорода) ($P_{\rm H}$) методов анализа во взаимосвязи со значениями суммарного удельного объема ($\Sigma V_{\rm H_2}$ /S) выделившегося водорода.

Определение скорости коррозии гравиметрическим методом

Гравиметрический метод основан на определении скорости потери массы материала на единицу площади образца, ΔW (мг·см^{-2·}день⁻¹), при выдержке в агрессивной среде в течение определенного времени. Потерю массы материала в результате коррозии определяли весовым методом после удаления продуктов коррозии травлением образца в растворе 200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃. Образцы после травления взвешивали на аналитических весах AUW120D (Shimadzu, Киото, Япония).

Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали в соответствии с формулой (2.70) [45,87,131,287,288]:

$$P_{w} = 3,65 \cdot \Delta W/\rho, \tag{2.70}$$

где ρ – плотность исследуемого материала, г/см³. Для магния ρ = 1,74 г/см³, таким образом, формула (2.70) упрощается:

$$P_{\rm w} = 2, 1 \cdot \Delta W. \tag{2.71}$$

Определение скорости коррозии методом волюмометрии

Для оценки коррозионной деградации сплавов магния образцы помещали в емкость с коррозионной средой и измеряли объем выделившегося водорода с помощью бюретки. При этом использовали установку универсального коррозиметра (бюретка в сочетании с воронкой и мензуркой).

Поскольку при коррозии одного моля магния (24,31 г) выделяется один моль водорода (22,4 л при 0 °C; 24,5 л при 25 °C), то нормированная на единицу площади скорость выделения водорода при коррозионной деградации магния и его сплавов, $V_{\rm H}$ (мл·см⁻²·день⁻¹), связана со скоростью потери массы материала, ΔW (мг·см⁻²·день⁻¹), следующей формулой [41,45,87,263,274,275,287–293]:

$$\Delta W = 0,992 \cdot V_H. \tag{2.72}$$

Таким образом, при подстановке уравнения (2.72) в уравнение (2.71) скорость коррозии в мм/год (при 25 °C), установленная волюмометрическим методом ($P_{\rm H}$), будет определяться согласно формуле (2.73):

$$P_{H} = 2,088 \cdot V_{H}. \tag{2.73}$$

В течение эксперимента растворы перемешивали со скоростью (350 ± 100) об/мин. Испытания проводили трижды для достоверности полученных данных. Погрешность измерения составила 10 %. В конце испытаний на выдержку образцы извлекали из растворов, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Результаты исследований (табл. 2.8), полученные двумя взаимонезависимыми методами ($P_{\rm W}$ и $P_{\rm H}$), согласуются друг с другом. Данные, представленные в табл. 2.8, свидетельствуют о более высокой коррозионной устойчивости в агрессивной хлоридсодержащей среде сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10, что подтверждает результаты, полученные методами SVET и потенциодинамической поляризации [131]. После 7 сут выдержки в 3% растворе NaCl (рис. 2.46) на поверхности сплава МА8 сформировалось меньшее количество продуктов коррозии по сравнению со сплавом ВМД10 (рис. 2.46 а, в). После удаления продуктов коррозии с использованием травильного раствора (состав представлен выше) на поверхности сплава МА8 (рис. 2.46б) наблюдается существенно меньшее количество дефектов, питтингов и других следов коррозионной деградации материала в сравнении со сплавом ВМД10 (рис. 2.46г).

Таблица 2.8

	Скорость коррозии, мм/год		NU	
Тип образца	P _w	P _H	^{∠.} <i>V</i> _{H₂} /S, мл/см²	
MA8	1,15	0,59	1,97	
МА8 + ПЭО	-	0,04	0,15	
ВМД10	5,05	1,89	6,33	
ВМД10 + ПЭО	_	0,85	2,85	

Скорость коррозионной деградации сплавов МА8 и ВМД10 до и после ПЭО-обработки при выдержке в коррозионной среде (3% раствор NaCl) в течение 7 сут

Примечание. Прочерк - для данных покрытий скорость коррозии гравиметрическим методом не оценивалась.

Следует отметить, что зафиксированные методом волюмометрии более низкие значения скорости коррозии (табл. 2.8) обусловлены частичным растворением водорода в исследуемом растворе и в матрице сплава магния после формирования продуктов коррозии на поверхности сплава. При этом более высокие значения скорости коррозии, установленные методом гравиметрии, связаны с частичным вытравливанием (в результате снятия слоя продуктов коррозии) частиц сплава, не участвующих напрямую в процессе коррозии, но слабо связанных с основой [131].

На основании одного из предложенных в работе [9] механизмов коррозии магния одним из возможных ее промежуточных продуктов может быть MgH₂. Но образующийся на поверхности гидрид магния может реагировать с водой с образованием гидроксида

Глава 2



Рис. 2.46. Фотографии магниевых сплавов МА8 (а, б) и ВМД10 (в, г) после 7 сут выдержки в 3% растворе NaCl. (б) и (г) – фотографии пластин после снятия слоя продуктов коррозии травлением

магния и водорода. Отметим, что величина свободной энергии Гиббса (ΔG) образования гидроксида магния (–1239,6 кДж/моль) практически в 40 раз меньше, чем ΔG образования гидрида магния (–32,2 кДж/моль). Формирование гидрида магния наиболее вероятно при выдержке Mg в среде, насыщенной водородом, и если при этом среда является влажной или содержит протоны (H⁺), то MgH₂ будет неустойчивым соединением и будет растворяться с образованием ионов Mg²⁺ или гидроксида магния [9]. Представленные факты говорят о низкой вероятности формирования MgH₂ среди продуктов коррозии магния и его сплавов. Следовательно, незначительное количество сформированного в ходе процесса коррозии MgH₂ для сплавов MA8 и BMД10 не вносило погрешность в расчет скорости коррозии по уравнению (2.70).

На основе проведенных гравиметрических измерений на рис. 2.47 представлено изменение во времени скорости коррозии $P_{\rm W}$ сплавов МА8 и ВМД10 в 3% растворе NaCl. Полученные результаты указывают на различную интенсивность и различный характер коррозионного поведения двух сплавов. Скорость коррозии сплава МА8 ниже данной величины для сплава ВМД10 в течение всего времени выдержки. Более того, для сплава МА8 наблюдается снижение и стабилизация величины скорости деградации образца до $P_{\rm W} \sim 1,1$ мм/год после 2 сут выдержки в хлоридсодержащей среде, тогда как для сплава ВМД10 данная величина возрастает со временем и достигает к концу эксперимента значения $P_{\rm W} \sim 5$ мм/год.



Рис. 2.47. Изменение во времени скорости коррозии Р_w сплавов магния МА8 и ВМД10 в 3% растворе NaCl

Различное коррозионное поведение двух сплавов вызвано различием их элементного состава и различной коррозионной активностью элементов микроструктуры материала (вторичных фаз и включений).

Экспериментальные результаты, полученные методами SVET, потенциодинамической поляризации, оптической микроскопии, гравиметрии и волюмометрии, свидетельствуют о различном, но в обоих случаях высоком уровне деградации магниевых сплавов (MA8 и BMД10), принадлежащих к двум системам, даже в растворах с низкой концентрацией хлорида натрия (0,3 мМ, 0,05 М) (см. раздел 2.1.6). Следовательно, применение магниевых сплавов в промышленности невозможно без создания надежной антикоррозионной защиты.

Значения скорости коррозионной деградации магниевых сплавов после формирования ПЭО-покрытий на их поверхности, оцененные методом волюмометрии в сочетании с величиной суммарного удельного объема ($\Sigma V_{\rm H_2}$ /S) выделившегося водорода (табл. 2.8), свидетельствуют о том, что защита сплавов магния МА8 и ВМД10 посредством ПЭО-покрытия существенно снижает скорость их деградации в коррозионной среде. Скорость коррозии Р_и для сплава МА8 после ПЭО-обработки снизилась более чем на порядок – с 0,59 до 0,04 мм/год, для сплава ВМД10 более чем в два раза – с 1,89 до 0,85 мм/год (табл. 2.8). Заметим, что скорость деградации сплава ВМД10 с ПЭО-слоем в хлоридсодержащей среде превышает величину соответствующего параметра для сплава МА8 без покрытия (0,85 против 0,59 мм/год). Это обусловлено разной пористостью ПЭО-покрытия на исследуемых сплавах магния, проникновением коррозионной среды через поры защитного слоя и дальнейшим протеканием коррозионного процесса. Полученные данные согласуются с результатами локальной электрохимической импедансной спектроскопии [40], согласно которым при наличии микродефектов (например, глубоких пор) в структуре ПЭО-покрытия, сформированного на поверхности магниевых сплавов, при контакте с агрессивной средой процесс коррозии будет интенсивно протекать под покрытием, разрушая целостность материала. Таким образом, хотя ПЭО-покрытие снижает электрохимическую активность материала из магниевого сплава, однако данного уровня защитных антикоррозионных свойств зачастую недостаточно для его последующего использования в промышленности. Для этих целей необходимо дополнительно модифицировать полученное покрытие.

2.5 Антикоррозионные и противоизносные свойства композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния

Одним из способов модификации полученных ПЭО-покрытий является обработка их полимером, которая снижает интенсивность протекания коррозионных процессов. В данном разделе исследовано влияние композиционных покрытий на коррозионные и механические характеристики образцов из сплавов магния.

Для получения композиционного покрытия ПЭО-слои обработали с помощью суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Forum®, Россия). УПТФЭ получен в процессе термического разрушения фторопластовых отходов методом термоградиентного синтеза в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [24]. Композиционное покрытие формировали нанесением полимера на ПЭО-слой методом погружения (dip-coating method) образца (вертикальное расположение) в 15% суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой. Для увеличения смачиваемости частиц УПТФЭ и стабилизации суспензии в суспензию добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество (ОП-10, 8 г/л). Наиболее однородный слой получался при плавном погружении, выдержке в суспензии не более 10–15 с и плавном извлечении. После нанесения перед термообработкой слой предварительно высушивали на воздухе при 25 °C в течение 20 мин. Финальной стадией формирования композиционного полимерсодержащего покрытия была термическая обработка образцов при 315–350 °C в течение 10–15 мин. После термообработки образец с полимерсодержащим покрытием охлаждали в естественных условиях до 25 °C. Операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 1–5 раз, в зависимости от химической природы обрабатываемого материала и функционального назначения формируемого покрытия [87,294].

Для теста по определению объема выделившегося водорода использовали пластины размером 10 \times 10 \times 1,5 мм.

Скорость коррозионной деградации ($P_{\rm H}$) для сплавов магния MA8 и BMД10 с композиционными полимерсодержащими слоями на поверхности после выдержки в 3% растворе NaCl в течение 7 сут, по данным волюмометрического анализа, составила 0 мм/год. Судя по тому, что не установлено выделение водорода в течение эксперимента, коррозионная активность образцов с композиционным покрытием в данный период времени была минимальная.

Для определения структуры композиционного слоя и ее взаимосвязи с механизмом антикоррозионной защиты были исследованы поперечные шлифы композиционного покрытия двух образцов сплава МА8. Первый шлиф подготовлен ионным травлением аргоном (Ar⁺) (рис. 2.48a) с использованием системы Ilion+ TM Precision Cross-Section System Model 693 (Gatan Inc., США). Величина энергии луча ионной пушки при травлении составила 4 кэВ, длительность травления – 1 ч. Специальное лезвие из стали было использовано в качестве экрана, ограничивающего зону травления. Второй шлиф готовили механической шлифовкой и полировкой (рис. 2.48 б, в) 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 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).

Микроструктуру поперечного сечения исследуемых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 10–20 кВ с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия). В работе использованы детекторы вторичных (secondary electrons, SE) и обратно-рассеянных электронов (back-scattering electrons, BSE). Для уменьшения искажения изображения, связанного с накоплением заряда, на образцы напыляли хром или золото. При анализе ЭДС-спектров пики хрома и золота не учитывались.

Толщина ПЭО-слоя, согласно анализу СЭМ-изображения первого образца, была 20 мкм, толщина полимерного слоя в среднем 1–1,5 мкм.

Распределение элементов в различных точках поперечного шлифа (рис. 2.48 б, в) было изучено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. СЭМ/ЭДС-измерения контролировали с применением программного обеспечения AZtec 3.0 SP2 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

Полученные экспериментальные данные (табл. 2.9) указывают на высокую концентрацию фтора во внутренней части (точка 1) композиционного слоя по сравнению с его

средней частью (точки 2, 3). Данный результат обусловлен формированием в ходе ПЭО-процесса тонкого беспористого подслоя фторида магния во внутренней части ПЭО-покрытия [93].

Содержание фтора снижается в направлении от внутренней к внешней части ПЭО-покрытия (рис. 2.486, точки 1–3; рис. 2.48в, точка 7; табл. 2.9). Самая высокая концентрация фтора была зафиксирована внутри поры ПЭО-покрытия (рис. 2.48 б, в, точки 4–6). Полученные результаты обусловлены обработкой ПЭО-слоя УПТФЭ и свидетельствуют о заполнении пор полимерным материалом при формировании композиционного покрытия [24,295,296].

Наши результаты, полученные методами гравиметрии и волюмометрии [131], показывают, что импрегнация матрицы ПЭО-покрытия инертным веществом – УПТФЭ с последующей термической обработкой значительно снижает скорость деградации образцов.

Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов для сплава магния после формирования полимерсодержащего слоя (рис. 2.48) обнаруживает наличие УПТФЭ как в порах, так и на поверхности ПЭО-покрытия [24]. Было установлено, что композиционное покрытие, сформированное при пятикратной УПТ-ФЭ-обработке поверхности, позволяет достичь наибольшего уровня антикоррозионной защиты.

Для установления таких параметров, как коэффициент трения, износ, время истирания поверхностных слоев магниевых сплавов различной степени обработки, проведены трибологические испытания (табл. 2.10) на трибометре



Рис. 2.48. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов из сплава МА8 с ПЭО-слоем после импрегнации пор УПТФЭ. Поперечные шлифы подготовлены: (а) – посредством травления аргоном (Ar^{*}), (б), (в) – механической шлифовкой и полировкой. Точки на рисунках (б) и (в) обозначают области определения элементного состава покрытия

TRB-S-DE (CSM Instruments, Швейцария). Скорость вращения была равна 10 мм/с, диаметр контртела (корундового шарика) – 10 мм. Испытания проходили по схеме «шарик– диск» в режиме сухого трения при комнатной температуре. Профиль трека износа защитных слоев определяли с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания).

Таблица 2.9

Исследуемая область покрытия	Точка	Концентрация фтора, ат. %	
Внутренняя часть	1	12,7	
Средняя часть	2	8,1	
	3	6,3	
Внутренняя часть поры	4	22,6	
	5	35,8	
	6	34,1	
Внешняя часть	7	0,0	

Распределение концентрации фтора по толщине композиционного покрытия на сплаве МА8

Таблица 2.10

Основные параметры образцов, установленные по результатам трибологических испытаний (на момент истирания покрытия до сплава)

Тип поверхности образца	Нагрузка	Коэффициент трения	Количество оборотов	Время, мин	Расстоя- ние, м	Износ, мм³/Н∙м
Без покрытия (МА8)	5	0,52 ± 0,07	300	-	10,0	3,75·10⁻³
ПЭО-слой	10	$0,43 \pm 0,06$	300	15,5	9,4	1,69·10 ⁻³
ПЭО-слой + УПТФЭ	10	0,13 ± 0,05	84 249	4 110	2648,5	7,18·10 ⁻⁷

Данные трибологических испытаний свидетельствуют о значительном снижении износа композиционных слоев в сравнении с базовым ПЭО-покрытием.

С целью качественной оценки антикоррозионных свойств сформированных защитных слоев в условиях жесткого воздействия агрессивной хлоридсодержащей среды образцы из сплава MA8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим покрытием были подвергнуты контролируемому воздействию соляного тумана в течение 7 дней. Для этого использовали камеру соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK) (рис. 2.49).

Тесты проводили согласно ГОСТ Р 52763-2007 (метод 215-1.1 – непрерывное воздействие соляного тумана), они дают возможность установить коррозионные свойства изучаемого материала на основании изменения внешнего вида при длительном воздействии коррозионной среды. Реализация испытаний заключалась в ускорении процесса коррозионной деградации материала посредством распыления в атмосфере испытательной камеры 5% раствора NaCl. В результате впрыскивания в камеру с помощью форсунки хлорида натрия образовывался соляной туман при 95 % влажности. В ходе эксперимента раствор хлорида натрия распыляли первые 15 мин каждого часа в течение 7 сут при температуре (27 ± 2) °C. Размер изучаемых образцов был равен $100 \times 50 \times 1$ мм.

Полученные результаты подтвердили высокие защитные свойства композиционных покрытий.

После проведения эксперимента оценка поверхностного слоя образца без защитного покрытия показала интенсивный процесс растворения материала вследствие низких антикоррозионных свойств естественной оксидно-гидроксидной пленки на сплаве магния (рис. 2.50а). На образце с базовым ПЭО-слоем в результате коррозионного воздействия соляного тумана образовалось большое количество



Рис. 2.49. Камера соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK)

дефектных областей (рис. 2.50б). В результате длительной выдержки в испытательной камере агрессивная среда проникла до подложки через микропоры ПЭО-покрытия, что вызвало активацию процесса коррозии на границе раздела покрытие/сплав. На образцах же с композиционным слоем коррозионно-активные зоны отсутствовали благодаря заполнению пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом (рис. 2.50в).

Следовательно, импрегнация базового ПЭО-слоя полимером позволяет сформировать надежный барьерный слой, защищающий материал от проникновения хлоридсодержащей среды и существенно замедляющий диффузию ионов металла в раствор, что обеспечивает высокие антикоррозионные свойства образцов в агрессивной среде.



Рис. 2.50. Фотографии образцов из сплава МА8 после 7 сут выдержки в камере соляного тумана: (а) – без покрытия; (б) – с базовым ПЭО-покрытием; (в) – с композиционным полимерсодержащим покрытием. Символом «Х» указаны области коррозионной деградации

Локальными сканирующими методами SVET и SIET была установлена низкая электрохимическая активность образца с композиционным покрытием в 0,05 M растворе NaCl в течение 30 ч выдержки (время соизмеримо с условием эксперимента в разделе 2.2.1). Значения плотности тока изменялись от 0,5 до –1 мкА/см², диапазон локальных значений рН был равен 7,1–7,3, что указывает на отсутствие процессов коррозии. Установлено, что УПТФЭ-обработка покрытий, полученных методом ПЭО, значительно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя сплавов магния. Это существенно уменьшает вероятность повреждения защитного покрытия вследствие коррозионного и механического воздействия при эксплуатации материала.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и анализа полученных данных в представленной главе обобщены термодинамические основы процесса коррозии магния и его сплавов; взаимонезависимыми физико-химическими методами впервые установлена электрохимическая активность, коррозионное поведение на микроуровне и механизм развития коррозионной деградации сплавов, относящихся к системам: Mg–Mn–Ce (сплав MA8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10); доказано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение; с использованием локальных электрохимических методов впервые досконально изучена структура границы раздела ПЭО-покрытие/сплав; установлены особенности процесса коррозии, которые не могут быть выявлены оптической микроскопией; показано снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных слоев. Глава 3

Особенности гетерогенной коррозионной деградации биоматериалов на основе магниевых сплавов

3.1 Применение современных методов для изучения механизма коррозии магния и его сплавов, перспективных для имплантационной хирургии

Развитие технологий биомедицинского назначения направлено, в частности, на ускорение репаративного остеогенеза травмированной кости и минимизацию ущерба здоровью в процессе заживления при имплантации. Проблема применения традиционных нерезорбируемых имплантатов связана не только с необходимостью повторного хирургического вмешательства для их извлечения, но и, как правило, с возникновением у пациента аллергических реакций, высвобождением токсичных ионов или микрочастиц, образуемых в результате износа имплантируемого материала, а также с недостаточной биологической и физико-химической связью между имплантатом и костной тканью [297,298]. Учитывая продолжительность нахождения инородного объекта в организме человека, компоненты, входящие в состав материала, не должны оказывать на него вредного воздействия. Среди множества металлических биоматериалов магний и его сплавы представляют наибольший интерес с практической точки зрения и являются одними из наиболее исследуемых в настоящее время [299].

Магний – легкий металл, обладающий многими полезными свойствами, такими как высокое отношение прочности к весу, хорошая электрическая проводимость и теплопроводность [1,255,300]. Основным недостатком магния и его сплавов является низкая коррозионная стойкость, поскольку Mg электрохимически активный металл. Однако данный недостаток может быть превращен в преимущество в медицине, так как высокая коррозионная активность в сочетании с хорошей биосовместимостью сплавов Mg может способствовать процессу биодеградации, что делает эти сплавы перспективными для производства временных металлических имплантатов.

В связи с этим магний и его сплавы рассматриваются как материалы для биорезорбируемых имплантатов, использование которых устраняет необходимость повторной хирургической процедуры для извлечения имплантата после срастания кости [301–306]. Важным преимуществом этих материалов по сравнению как с разлагаемыми полимерами, так и с другими металлами является близость механических свойств магния к свойствам кости человека [307]. Это позволяет минимизировать механические напряжения костной ткани на границе с имплантатом [308–311]. Более того, магний, как элемент, естественным образом присутствующий в организме, оказывает стимулирующее влияние на рост новой ткани благодаря своей функциональной роли [312]. Современные достижения в области биорезорбируемых материалов на основе Mg были изложены в работе [313]. В недавнем обзоре [314] описаны проблемы, связанные с пониманием и контролем коррозионного поведения магниевых сплавов с точки зрения использования данных материалов в качестве биодеградируемых имплантатов в медицине.

Понимание коррозии магниевых сплавов в различных средах вызывает большой интерес в связи с перспективой использования материалов на основе Mg в биомедицине. Учитывая высокую скорость коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах, а также сложный состав среды человеческого организма, механизм и кинетику коррозии Mg сплавов изучают в растворах, имитирующих среду человеческого тела.

В настоящее время существуют среды различного состава для культивирования клеток млекопитающих: MEM – минимальная необходимая среда (minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium – среда, по содержанию аминокислот соответствующая белковому составу культивируемых клеток человека); DMEM (или D-MEM) – модифицированная по Дульбекко среда Eagle (Dulbecco's modified Eagle's medium), α -MEM – минимальная необходимая среда Eagle, альфа-модификация (minimum essential medium Eagle, alpha modification), MEM + FBS (fetal bovine serum) [315,316]. Многие исследовательские группы используют упомянутые среды, а также такие физиологические растворы, как SBF (simulated body fluid), EBSS (Earle's balance salt solution, сбалансированный солевой раствор Эрла), HBSS (Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса), раствор Рингера для установления влияния их состава на процессы деградации магния и его сплавов (рис. 3.1).

В работе [317] высокочистый магний (99,9 %) выдерживали в среде DMEM (с добавлением 20 % фетальной (эмбриональной) телячьей сыворотки). Образовавшийся на поверхности слой состоял как из продуктов коррозии магния, так и из кальций-фосфатных соединений, которые могут значительно увеличить коррозионную стойкость



Рис. 3.1. Общее количество магния, растворенного в течение 14 дней выдержки в 6 различных растворах: NaCl + HEPES (HEPES – 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота), NaCl + NaHCO₃, NaCl, MEM, EBSS(+) (сбалансированная солевая среда Эрла, модифицированная солями магния и кальция), MEM + FBS. Данные нормированы на площадь образца технически чистого магния [315]

магния. Однако адсорбированные на поверхности белки препятствуют образованию слоя фосфата кальция. В работе [318] с целью исследования долговременной деградации материала в условиях in vitro для выдержки образцов сплава магния ZK60 без покрытия и с покрытием, содержащим наногидроксиапатит, был использован раствор SBF. При этом покрытие, полученное на образцах сплава ZK60 методом гидротермального осаждения, значительно повысило коррозионную стойкость материала и защитило его от быстрого разрушения [318]. Методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и инфракрасной спектроскопии было установлено, что поверхностные слои, образованные в модифицированном растворе SBF на магниевом сплаве, легированном редкоземельными элементами, состоят из аморфного, карбонатзамещенного гидратированного фосфата кальция и магния [319].

При погружении магниевого сплава в альбуминсодержащий SBF-раствор было обнаружено [320], что адсорбция альбумина подавляет коррозию на ранней стадии из-за низкой скорости хелатирования элементов, входящих в состав защитной поверхностной пленки. Однако эффект хелатирования постепенно становится более значительным, чем адсорбция, что приводит к разрушению белкового слоя и ускорению коррозии. В статье [321] при изучении влияния различных компонентов раствора SBF на процесс коррозии технически чистого магния было показано, что с добавлением в SBF буферного раствора TRIS/HCl (TRIS – 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диол) с целью поддержания постоянного значения pH скорость коррозии повышается. Данный эффект вызван увеличением концентрации хлорид-ионов, протеканием реакции комплексообразования между TRIS и ионами магния/кальция, а также связан с расходом ионов OH⁻, необходимых для формирования защитного слоя продуктов коррозии.

Авторы [322] исследовали состав продуктов коррозии, образовавшихся на технически чистом магнии в течение 30 дней пребывания в артерии крысы. Они обнаружили многослойную структуру продуктов коррозии, включающую магнийзамещенный гидроксиапатит, который при длительной выдержке трансформировался в карбонатзамещенный гидроксиапатит. В статье [323] установлен сходный химический состав слоев продуктов коррозии после выдержки в SBF и в DMEM. Было отмечено более высокое содержание углерода в поверхностном слое, образованном в среде культивирования клеток, что может быть связано с «пассивацией» поверхности путем образования нерастворимого слоя карбоната кальция [324,325].

В обзоре [326] приведены результаты сравнения защитных свойств поверхностных слоев, формируемых на сплавах Mg в SBF и DMEM, и изучения химического состава слоев продуктов коррозии. Описаны влияние конкретных условий на коррозионное поведение магниевых сплавов и некоторые аспекты взаимодействия клеток (включая раковые клетки человека HeLa, MG-63) с поверхностью магния в процессе коррозии [326]. Растворы, в которых изучалось поведение магния и его сплавов, различны, поэтому анализировать и сравнивать литературные данные довольно сложно.

Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время все еще остаются открытыми вопросы, связанные с механизмом коррозии магния и его сплавов в среде человеческого организма. На рис. 3.2 представлено многообразие процессов, проходящих на поверхности магния.

Локальные сканирующие электрохимические методы

Как было сказано выше, магний и его сплавы могут быть эффективны в качестве материалов для биорезорбируемых имплантатов [11,326–337]. При создании новых или модификации существующих материалов для биомедицины важно изучить кинетику и механизм коррозии в среде, имитирующей по своим свойствам условия, в которых имплантат будет эксплуатироваться. Такой подход позволяет прогнозировать поведение биорезорбируемого материала и оптимальные условия его использования.

В настоящее время технологический уровень приборной и теоретической базы в области электрохимии позволяет изучать, понимать и контролировать процессы коррозии, а также биодеградацию магниевых сплавов. Локальные электрохимические методы исследования поверхности, такие как метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET), согласно результатам



Рис. 3.2. Схематическое представление некоторых возможных процессов в растворе SBF и на корродирующей поверхности сплава магния в этом растворе [314]

[41,42,49,131–133,151,161,163,170,269,338–343], перспективны для изучения механизма и кинетики коррозии металлов и сплавов. В работе [161] авторы впервые показали возможность измерений локальных концентраций ионов водорода и магния в режиме картирования вблизи поверхности сплава Mg с покрытием. Методики SVET и SIET были успешно использованы для изучения локальной коррозии и локального изменения pH на поверхности перспективных для применения в биомедицине сплавов магния AZ31 и ZE41 с композиционным золь-гель/биополимерным покрытием (рис. 3.3) [168]. Метод SVET применяли для исследования свойств слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве ZE41, при моделировании повреждения покрытий [145].

Авторы [344] методом сканирующей электрохимической микроскопии (Scanning Electrochemical Microscopy – SECM) в потенциометрическом режиме изучали электрохимическое поведение материалов на основе магния на микроуровне с использованием микроэлектродов, чувствительных к изменению H^+ и Mg^{2+} . В статье [345] в различных режимах SECM получали информацию о процессе выделения водорода и значениях локального pH в активных и пассивных областях корродирующей поверхности сплава магния AZ31 в SBF-растворе, модифицированном HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота). Методом SECM исследовали изменения локального pH, происходящие во время интенсивного растворения Mg–Ca-сплавов в физиологическом растворе Рингера [346]. В работе [347] авторы использовали электронную микроскопию высокого разрешения, SVET, SECM, а также локальные потенциодинамические методы для оценки микроструктуры и антикоррозионной защиты электроосажденного покрытия на магниевом сплаве AZ31B.

В статье [166] была впервые исследована эволюция значений локального pH на поверхности магниевых сплавов в растворе HBSS без добавления и с добавлением ионов Ca²⁺ (в концентрации 2,5 мМ, что соответствует плазме крови человека) (рис. 3.4). Обнару-



Рис. 3.3. Распределение плотности тока (16–36) и pH (1в–3в) на поверхности сплава магния AZ31 с золь-гель покрытием в области искусственного дефекта (1а–3а) при выдержке в растворе SBF при комнатной температуре (~22 °C) в течение 24 ч. Пунктиром на рис. 1а отмечена область сканирования [168]

жена значительная разница значений локального pH для сплава магния в растворе Хэнкса (pH = 9,9–10,5) и в растворе Хэнкса, модифицированном 2,5 мM Ca²⁺ (pH = 7,8–8,5). Этот эффект объясняется синергетическим сочетанием присутствующих в модифицированном растворе компонентов: Ca²⁺, HPO₄²⁻, HCO₃⁻ и Mg²⁺, которое приводит к соосаждению соединений Ca и P и стимулирует рост частично защищающего плотного слоя гидроксиапатитоподобных продуктов поверх слоя MgO/Mg(OH)₂ [166,321]. Было установлено, что данные продукты замедляют скорость растворения сплавов Mg при выдержке в Ca²⁺-содержащем растворе HBSS, о чем свидетельствуют значения локального pH [166]. В последующей работе того же коллектива авторов [321] было показано, что, если хотя бы один из этих компонентов отсутствует в электролите, защитные свойства образующихся продуктов коррозии значительно слабее.

Таким образом, показано, что локальные электрохимические методы полезны для понимания механизма коррозии магниевых сплавов в растворах, моделирующих ионный



Рис. 3.4. Профиль распределения значений локального pH для образцов E11 (Mg–10Gd–1Nd– 0.3Ca) (a), Mg–1,2Ca (б), HP–Mg (технически чистый магний) (в), Mg–2Ag (г) при выдержке в растворах HBSS и HBSS с 2,5 мМ Ca²⁺. Пунктирная линия на оптических изображениях указывает линию сканирования. Круглые элементы на оптических изображениях представляют собой пузыри H₂[166]

состав плазмы крови человека (например, SBF, HBSS). Однако в литературе мало работ, посвященных применению локальных методов для изучения коррозии магниевых сплавов в растворах, содержащих органические компоненты (например, в средах для культивирования клеток млекопитающих), которые в настоящее время являются популярными средами для проведения коррозионных испытаний *in vitro* [331,348,349]. Отсутствие подробной информации о локальном электрохимическом поведении магниевых сплавов в питательных средах, подобных МЕМ, содержащих большое количество различных аминокислот для более точного соответствия составу культивируемых клеток человека, препятствует продвижению концепции применения этих материалов для изготовления биорезорбируемых имплантатов.

В данной главе поставлена задача восполнить недостаток экспериментальных данных о протекании локальной коррозии магния и его сплавов для выявления механизма деградации в сложных по составу физиологических растворах, например МЕМ. Для установления возможностей применения магния и его сплавов при изготовлении биорезорбируемых имплантатов необходимо выявить особенности процесса их биодеградации на микроуровне. Следует также определить условия проведения исследований методами SVET и SIET в такой довольно сложной питательной среде, как MEM, чтобы показать все возможности локальных методов.

Традиционные электрохимические методы

В работах по исследованию влияния различных компонентов физиологических растворов на коррозионное поведение магния многие исследовательские группы применяют электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) и потенциодинамическую поляризацию (PDP). В работе [350] с помощью импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии был изучен механизм формирования поверхностных пленок на бинарном сплаве Mg–14Li и их роль в регулировании процесса коррозии образца Mg–14Li в MEM, в сравнении с двумя стандартными биосовместимыми сплавами магния (Mg–0,5Zn–0,5Ca и Mg–3Al–1Zn). Сделано предположение, что однофазная структура и формирование защитной и бездефектной пленки Li₂CO₃ позволяет контролировать процесс коррозии сплава Mg–14Li и способствует протеканию данного процесса в MEM по гомогенному механизму [350]. Однако это исследование показывает только учет влияния карбонат-ионов на развитие процесса коррозии магниевого сплава и не дает полной картины влияния различных компонентов MEM на эволюцию защитных свойств сформированной поверхностной пленки.

Авторы работы [351] методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовали электрохимическое поведение применяемой в ортопедии аустенитной нержавеющей стали, не содержащей Ni, в четырех тестовых растворах: фосфатно-солевой буферный раствор (PBS, phosphate buffered saline), MEM, MEM + 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (FBS), MEM + 10 % FBS + клеточная линия мышиных фибробластов L929 (Cell; концентрация клеток в суспензии Cell 0,5·10⁴ ед. в 10 мкл раствора). Было установлено, что сопротивление внутреннего слоя пленки, непосредственно связанное с коррозионной стойкостью материала, повышается со временем выдержки в растворе и увеличивается в следующем порядке: PBS < FBS ≈ Cell < MEM. Но в этой работе нет подробной информации о химических изменениях формируемого в различных растворах поверхностного слоя.

Влияние концентрации Са в сплаве Mg–Zn–RE–xCa (RE – редкоземельный элемент, x = 0; 0,5; 1,5; 3 и 6) на его коррозионное поведение в условиях *in vitro* в растворе SBF исследовано в работе [352] с использованием EIS и PDP (рис. 3.5). Согласно полученным результатам, плотность тока коррозии сплава снизилась после добавления 0,5 масс.% Са, тогда как дальнейшее добавление Ca от 1,5 до 6 масс.% значительно увеличило плотность тока коррозии. Однако работа не дает представления о механизме коррозии Са-содержащих магниевых сплавов в других физиологических растворах.

В исследовании [353] влияние присутствия живых клеток (SaOS-2) на деградацию магниевого сплава Mg-2.0Zn-0.98Mn (ZM21) было установлено электрохимическими измерениями двумя методами – EIS и PDP – при выдержке в среде культивирования клеток DMEM с добавлением 10 % FBS. Электрохимические измерения выявили, что присутствие живых клеток приводит к увеличению плотности тока коррозии и снижению поляризационного сопротивления после 48 ч инкубации. Ускорение коррозии сплава ZM21 объяснялось снижением pH среды из-за клеточной метаболической активности. Детального анализа продуктов коррозии, образующихся на магниевом сплаве, данная работа не содержит.

В работе [354] исследована деградация сплава Mg–Ca в условиях *in vitro* в присутствии альбумина, с использованием *in situ* наблюдения, измерения объема выделившегося водорода и EIS. Наблюдалось снижение скорости коррозии. Развитие нитевидной коррозии, вызванное Cl⁻, было ингибировано за счет адсорбции молекул альбумина (рис. 3.6). Более того, была установлена прямая связь между концентрацией альбумина и величиной



Рис. 3.6. PDP-кривые, записанные после 10 мин выдержки сплава Мд-1,5Са в различных растворах (а), и нормированный на площадь образца объем выделившегося водорода в течение 120 ч деградации сплава магния (б). DW – дистиллированная вода, Ab – бычий сывороточный альбумин [354]

(б)

120

106

ингибирующего эффекта. Результаты EIS показали, что добавление альбумина увеличивало сопротивление переносу заряда и сопротивление пленки при потенциале свободной коррозии. В данной работе не учитывалось синергетическое влияние других соединений, присутствующих в растворах, имитирующих среду тела человека, на коррозионную деградацию образцов на основе магния.

С помощью EIS и PDP было обнаружено повышение коррозионной стойкости в SBF-растворе композиционных покрытий из поликапролактона и наночастиц оксида цинка (ZnO NPs), нанесенных на сплав магния AZ31 методом электроспиннинга, по сравнению с образцами без покрытия и с полимерным слоем на поверхности без наночастиц оксида цинка [355]. С увеличением содержания в композиционных покрытиях наночастиц ZnO повышалась коррозионная стойкость покрытия. Данная работа основана на изучении адгезии покрытия, его состава, электрохимических свойств и биосовместимости, однако характеристики поверхности после коррозионных испытаний не были установлены.

В работе [356] авторы использовали EIS для исследования процесса деградации биорезорбируемых сплавов системы Mg–Y–Zn в среде SBF с добавлением буферного раствора HEPES. Данные EIS выявили рост поляризационного сопротивления с увеличением содержания в сплаве иттрия [357]. В исследовании [358], по данным EIS, формирование биодеградируемого покрытия на основе фосфата кальция защищает подложку из сплава системы Mg–Nd–Zn–Zr и улучшает сопротивление коррозии материала в растворе Хэнкса. Стоит отметить, что в работах [356–358] недостает детального анализа продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевого сплава после исследований *in vitro*, в сочетании с описанием механизма коррозии.

Электрохимическими методами PDP и EIS изучали коррозионное поведение в растворе Хэнкса кальций-фосфатных покрытий, полученных микродуговым оксидированием (МДО) и импульсным электроосаждением (pulse electrodeposition, PED), и конверсионного покрытия, состоящего из фосфата стронция, на сплаве Mg–Sr [359]. Согласно представленным результатам, образец с МДО-покрытием показал самую низкую скорость коррозионного разрушения. Но химический состав поверхностных слоев на образцах после выдержки в исследуемом растворе не был изучен, а без анализа слоя продуктов коррозии невозможно понимание процесса биодеградации материала.

Методами EIS и PDP изучались также коррозионные свойства МДО-покрытий на сплаве магния AZ31 в SBF-растворе и сбалансированном солевом растворе Эрла (EBSS) [360]. Более толстое МДО-покрытие (полученное при более высоких значениях напряжения) имело более высокое значение модуля импеданса. Результаты тестов PDP и EIS показали схожую тенденцию, свидетельствуя о меньшей скорости корродирования образцов в EBSS. Однако результаты этой работы не дают исчерпывающего объяснения роли и влияния отдельных ионов использованных растворов на процесс коррозии магниевых сплавов.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о необходимости, но недостаточности использования традиционных электрохимических методов при исследовании процессов коррозии таких сложных систем, как магниевый сплав/МЕМ. В данной главе показано применение их как взаимодополняющих, наряду с локальными методами.

В качестве перспективных биорезорбируемых материалов использованы образцы из сплава магния MA8, сплава Mg–0,8Са и чистого магния, изготовленного методом лазерной порошковой наплавки.

3.2 Исследование на микроуровне гетерогенной коррозии сплава магния MA8 in vitro

3.2.1 Анализ электрохимической активности сплава MA8 по данным локальных сканирующих методов

В этом разделе впервые описывается возможность и методика проведения измерений SVET и SIET в среде культивирования клеток MEM (имитирующей среду организма человека с учетом ее органической и неорганической составляющих) на сплаве магния MA8, содержащем низкую концентрацию легирующих элементов.

Для продвижения применения сплава Mg в качестве биодеградируемого имплантата необходимо провести детальный анализ электрохимического поведения образца и изучить механизм коррозии/резорбции материала в растворе, наиболее полно соответствующем среде организма человека. Для создания такой жидкости очень важно соблюсти аминокислотный состав, обеспечивающий процесс жизнедеятельности клеток, принимающих участие в формировании костной ткани, а также ионный состав, присутствие в растворе глюкозы и витаминов [361].

В данной работе проведено сравнительное исследование развития процесса коррозии магниевого сплава MA8 в двух средах на микроуровне. В качестве одного из тестовых растворов использована среда MEM (порошок № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, CША) [362,363] с добавлением 2,2 г/л NaHCO₃ (https://www.thermofisher.com/order/catalog/ product/61100103#/61100103) [364] (состав МЕМ представлен в табл. 3.1). Для сравнения с данной средой, содержащей органические компоненты, использован 0,83% раствор NaCl (концентрация Na⁺ и Cl⁻ сопоставима с содержанием данных ионов в плазме крови человека [315]). Развитие процесса коррозии на поверхности сплава MA8 и его коррозионное поведение в этих двух растворах изучали с помощью электрохимической системы SVET/ SIET (Applicable Electronics, CША).

Поверхность сканирования образца для проведения локальных электрохимических измерений изолировали с внешней стороны пчелиным воском. Активная исследуемая площадь сплава не превышала 5,5 мм². Распределение локальной плотности тока и рН по поверхности представлено в виде карт, содержащих 1764 точки данных (каждая карта содержала 42 × 42 экспериментальных значений). Развитие процесса коррозии на поверхности магниевого сплава исследовали в течение трех дней выдержки образца в используемом растворе. SVET/SIET-измерения проводили каждый час, за исключением нескольких периодов, в которых происходила калибровка системы. Растворы MEM и 0,83% NaCl циркулировали через ячейку SVET/SIET с помощью двухканального перистальтического насоса для имитации условий естественного движения среды в организме человека и пополнения компонентов электролита, расходующихся в процессе выдержки образца. Схема циркуляции раствора через ячейку, отражающая направление потока, представлена на рис. 3.7а (в качестве примера использована среда МЕМ). Скорость циркуляции раствора составляла (1,2 ± 0,3) мл/мин. Эта скорость была выбрана как максимально возможная для приближения к скорости потока крови в организме человека, принимая во внимание малый объем SVET/SIET-ячейки и высокую чувствительность электродов. Увеличение скорости выше 1,5 мл/мин может привести к потере чувствительности микроэлектродов. Как установлено в работах [152,166], скорость циркуляции раствора в SVET/SIET-ячейке, обеспеченная перистальтическим насосом, равная 1,5 мл/мин, позволяет получить наежные значения локального pH. Объем раствора в SVET/SIET-ячейке составлял около 4 мл
(отношение площади поверхности образца к объему раствора было равно 1 : 70 см²/мл). Полная смена раствора в ячейке происходила через 3,3 мин.

Таблица 3.1

Состав коррозионной среды – электролита МЕМ, имитирующего плазму крови человека по ионному составу

Компоненты	Компоненты Концентрация	
	мг/л	мМ/л
Аминокислоты		1
L-Аргинин гидрохлорид (L-Arginine-HCI)	126,64	0,601
L-Цистеин дигидрохлорид (L-Cystine-2HCI)	31,0	0,099
L-Глутамин (L-Glutamine)	292,0	1,998
L-Гистидин гидрохлорид моногидрат (L-Histidine HCI–H ₂ O)	42,0	0,200
L-Изолейцин (L-Isoleucine)	52,0	0,396
L-Лейцин (L-Leucine)	52,0	0,396
L-Лизин гидрохлорид (L-Lysine-HCI)	72,5	0,397
L-Метионин (L-Methionine)	15,0	0,100
L-Фенилаланин (L-Phenylalanine)	32,0	0,194
L-Треонин (L-Threonine)	48,0	0,403
L-Триптофан (L-Tryptophan)	10,0	0,049
L-Тирозин динатриевая соль (L-Tyrosine disodium salt)	52,0	0,231
L-Валин (L-Valine)	46,0	0,393
Витамины	•	
Холина хлорид	1,0	0,007
Кальция D-пантотенат	1,0	0,002
Фолиевая кислота	1,0	0,002
Мио-инозитол (i-Inositol)	2,0	0,011
Никотинамид	1,0	0,008
Пиридоксина гидрохлорид (Pyridoxal HCl)	1,0	0,005
Рибофлавин	0,1	0,0003
Тиамина гидрохлорид (Thiamine HCI)	1,0	0,003
Неорганические соли		
Хлорид кальция (CaCl ₂)	200,0	1,802
Сульфат магния (MgSO ₄)	97,67	0,811
Хлорид калия (KCI)	400,0	5,365
Гидрокарбонат натрия (NaHCO ₃)	2200,0	26,187
Хлорид натрия (NaCl)	6800,0	116,359
Дигидрофосфат натрия дигидрат (NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O)	140,0	0,897
Остальные компоненты		
D-глюкоза (декстроза)	1000,0	5,551
Феноловый красный	10,0	0,028

Глава 3



Рис. 3.7. Схема циркуляции раствора через ячейку при проведении SVET/SIET-измерений (а) и волюмометрических измерений с помощью проточной ячейки (б). Стрелки показывают направления потоков (в качестве примера использована среда MEM)

Поскольку в среде МЕМ представлено большое количество компонентов (табл. 3.1), сначала было установлено их влияние на общую проводимость раствора путем сравнения ее с проводимостью 0,83% раствора NaCl. Проводимость раствора очень важна для определения скорости коррозии/локализации активных зон материала, она также влияет на точность SVET-измерений [365]. В данной работе проводимость раствора MEM и 0,83% раствора NaCl была сопоставимой: 15 и 12 мСм/см соответственно. Это позволяет утверждать о достоверности результатов, полученных методом SVET. Плотности тока были рассчитаны с учетом проводимости используемого раствора.

Органические вещества, содержащиеся в среде МЕМ (табл. 3.1), могут адсорбироваться на кончике SVET-зонда, покрытого платиновой чернью, или перемещаться в липофильную фазу жидкой ионоселективной мембраны SIET-микроэлектрода. И то и другое может изменить отклик зонда. Для изучения влияния среды MEM на емкость SVET-зонда и на угол наклона нернстовской зависимости для H⁺-микроэлектрода SIET, а также для определения пригодности среды MEM для проведения SVET/SIET-испытаний был проведен следующий эксперимент. Каждый час в течение 12 ч SVET/SIET-тесты проводили в ячейке с раствором MEM без образца. Результаты показывали, что емкость SVET-зонда, а также угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости составил (56,0 ± 0,7) мВ/рН в МЕМ и (57,1 ± 0,5) мВ/рН в 0,83% растворе NaCl. Градиент плотности тока, зафиксированный методом SVET в MEM, был в диапазоне от –4 до 5 мкА/см². Полученные результаты свидетельствуют о приемлемости среды MEM для проведения тестов SVET и SIET.

Для проведения SIET-измерений и калибровки pH-селективных микроэлектродов в соответствии с уравнением Нернста использовали растворы MEM и NaCl с фиксированными значениями pH.

На рис. 3.8 представлены оптические изображения исследуемой области, а также карты SVET и SIET спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки образца в 0,83% растворе NaCl. Методы SVET и SIET позволили выявить образование катодных зон (областей с более низкими значениями плотности тока и более высоким pH, синие области) сразу после помещения образца в раствор NaCl (рис. 3.8, 1а, 1б, 1в). Высокие значения pH (до 10,8) обусловлены катодной реакцией восстановления воды, а также реакцией восстановления растворенного кислорода (2.46, 3.1) [132,170,366]:

$$O_{2(ra3)} + 2H_2O_{(m)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(BOZ)}$$
 (3.1)

Для коррозионных испытаний биомедицинских материалов на основе магния в условиях *in vitro* желательна нейтральность среды. Это необходимо для имитации реальных условий в организме. На практике растворение магния может увеличить объемные значения pH в небуферируемых растворах до 10–11 [45,314]. Также было установлено, что локальный pH может достигать значений выше 10–11 даже в буферируемых растворах [132,163,166,321,345,347]. В организме pH практически всегда стабилен, поскольку такие среды имеют хорошую буферную емкость. Однако интенсивное образование OH⁻ вследствие протекания катодных реакций растворения Mg (2.46, 3.1) и, соответственно, повышенная щелочность может нанести вред клеткам в организме человека, так как щелочная среда вызывает воспаление окружающих тканей [314].

С увеличением времени выдержки образца сплава магния в 0,83% растворе NaCl катодные участки локализуются и хорошо коррелируют с оптическими изображениями исследуемого участка (рис. 3.8, 2a, 3a, 4a). Анодные области (зоны с более высокими значениями плотности тока и с более низкими значениями рH, красно-оранжевые области) также были зарегистрированы методами SVET и SIET.

На рис. 3.9 показано поведение образца спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки в МЕМ. Карты SVET для МЕМ демонстрируют более высокий градиент плотности тока (от -60 до 60 мкА/см²), чем для образца в 0,83% растворе NaCl (от -20 до 20 мкА/см²) (рис. 3.8, 16; 3.9, 16). Такая высокая электрохимическая активность связана с более сложным составом МЕМ, наличием органических компонентов и, следовательно, со специфическими процессами образования и особенностями состава продуктов коррозии [314]. Отметим, что распределение плотности тока для образца в МЕМ более локализовано по сравнению с распределением плотности тока для образца в растворе NaCl. Более того, при выдержке образца в МЕМ образующиеся питтинговые участки со временем пассивируются и активируются новые области (их расположение различно на всех 4 картах, рис. 3.9). В растворе же NaCl коррозионно-активные области, возникающие на образце, остаются активными в течение всего периода пребывания образца в агрессивной среде (расположение активных участков постоянно на всех 4 картах, рис. 3.8).

Присутствие ионов Ca²⁺ в MEM (табл. 3.1) должно обеспечивать образование кальций-фосфатных соединений (гидроксиапатитоподобных продуктов), препятствующих повышению локального pH. Карты SIET указывают на вероятное образование данных продуктов (рис. 3.9). Такие соединения, образующиеся на поверхности, могут играть роль антикоррозионной пленки, частично защищающей магниевый сплав. Средние значения pH для образца в MEM не превышали 8. Среднее значение pH в катодных областях для образца в MEM (рис. 3.9) было равно $8,5 \pm 0,6$. Катодные и анодные области, зарегистрированные локальными методами, хорошо согласуются с изображениями, полученными с помощью оптической микроскопии (рис. 3.9, 2а–4а). На рис. 3.9, 4а приведена фотография исследуемой области после SVET/SIET-измерений, после удаления из раствора MEM, для лучшего выявления ярких катодных зон. Красный цвет MEM (рис. 3.9, 2а, 3а) связан с присутствием фенолового красного в составе раствора (табл. 3.1). Карты SVET и SIET (рис. 3.8, 3.9) были построены при фиксированном диапазоне значений плотности тока







Рис. 3.9. Исследуемая область (показана рамкой) (а), а также карты SVET (б) и SIET (в) спустя 2 ч (1), 24 (2), 48 (3) и 70 ч (4) выдержки образца в растворе MEM

и pH для образцов в каждом конкретном электролите, чтобы лучше показать изменения данных параметров во времени. Исключение составляют SIET-карты на рис. 3.9, где широкий диапазон pH не позволил представить все четыре карты в одном масштабе.

Для установления механизма коррозии образца из магниевого сплава MA8 в MEM и 0,83% NaCl использованы данные по изменению во времени общего тока, суммы модулей общих анодного и катодного токов (рис. 3.10).

Для сплава в этих двух растворах зарегистрированы различные тенденции изменения общего тока (рис. 3.10а). Для образца в МЕМ период высокой коррозионной активности составляет от 5 до 23 ч, значения суммарного тока интенсивно изменяются в диапазоне от 0,5 до 3,5 мкА. Через 24 ч общий ток (рис. 3.10а) уменьшается и достигает минимального значения в конце эксперимента (0,11 мкА через 70 ч). Следует отметить, что изменение общего тока во времени имеет волнообразный характер: за периодом роста следует период спада. Такое поведение может быть связано с непрерывными процессами формирования и разрушения слоя продуктов коррозии, с протеканием коррозии и пассивацией, которые были зафиксированы методами SVET/SIET (рис. 3.9).

Для образца в 0,83% растворе NaCl наблюдается тенденция уменьшения суммы токов в течение всего времени эксперимента с 0,5 (0 ч) до 0,13 мкА (70 ч). Значения тока для образца в MEM выше, чем для образца в 0,83% NaCl, практически в течение всего времени эксперимента, и только через 60 ч значения данного параметра для двух систем становятся равными. Эти тенденции были описаны с помощью полиномиальной линии тренда (рис. 3.10).

Графики изменения во времени раздельных значений общих катодных и анодных токов представлены на рис. 3.10 б, в. Тенденции изменения значений I_{anod} и I_{xamod} схожи. Их несоответствие по абсолютной величине обусловлено локальным перемешиванием раствора и продолжительностью времени SVET/SIET-сканирования [153], т.е. тем, что значения плотности тока, представленные на SVET-карте, были получены не одновременно. Продолжительность одного сканирования SVET/SIET составляла около 30 мин. Следует заметить, что метод SVET не всегда способен зарегистрировать все локальные токи [134]. Это означает, что в течение одного сканирования коррозионные свойства различных участков образца и, как следствие, распределение тока на исследуемой площади могут изменяться [125].

Анализ эволюции пиков плотности анодного и катодного токов (рис. 3.11) также показывает более высокую интенсивность электрохимических процессов в среде MEM по сравнению с 0,83% раствором NaCl. Графики изменения значений $i_{a,max}$ и $i_{c,max}$ имеют схожую тенденцию уменьшения в течение эксперимента, за исключением нескольких пиков.

Эволюция значений локального pH для образцов из сплава магния MA8 в среде MEM и 0,83% растворе NaCl, измеренного с помощью метода SIET, представлена на рис. 3.12 как изменение зарегистрированных за одно сканирование максимального и минимального значений pH (pH_{max} и pH_{min} соответственно) во времени и разница (ΔpH) между максимальным и минимальным значениями pH, зафиксированными в анодной и катодной областях. Как указано в работе [134], ΔpH является показателем стабильности pH для исследуемого образца. Первоначальные значения pH используемых растворов NaCl (8,3 г/л) и MEM равны соответственно 7,15 и 7,40.

Для образца в МЕМ отмечена тенденция постоянного снижения pH_{max} и pH_{min} до 7,4 и 6,8 соответственно (49 ч). Средние значения pH_{max} и pH_{min} для образца в ходе эксперимента составляли (8,5 ± 0,6) и (7,5 ± 0,4) соответственно. Максимальное значение pH = 9,8 было зафиксировано в области, которая активировалась однократно (рис. 3.12а).



Рис. 3.10. Изменение во времени суммы общих катодных и анодных токов (а), раздельных значений общих анодных (б) и катодных (в) токов для образца магниевого сплава MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl. Для описания тенденции развития коррозии использована полиномиальная линия тренда (пунктирная линия)



50

70

Рис. 3.11. Эволюция пиковых значений плотности анодного (а) и катодного (б) тока для образца магниевого сплава МА8 в растворах МЕМ и 0,83% NaCl



70

10

Образец в 0,83% растворе NaCl демонстрирует противоположную тенденцию изменения pH. В ходе эксперимента pH_{max} и pH_{min} повышаются с 9,9 и 6,6 до 10,8 и 8,8 соответственно. Тенденция увеличения pH преобладала в течение всего времени выдержки образца в растворе NaCl, она подтверждается полиномиальной линией тренда (рис. 3.12а). Средние значения pH_{max} и pH_{min} для образца в 0,83% NaCl были существенно выше, чем для MEM: (10,5 ± 0,2) и (8,0 ± 0,4) соответственно.

Эти результаты показывают, что в МЕМ из-за его сложного состава, наличия и взаимодействия органических и неорганических компонентов в растворе и на поверхности образца не происходит типичного для коррозии магниевого сплава увеличения pH, которое наблюдается в 0,83% растворе NaCl (где в процессе коррозии магния, в результате реакции восстановления воды, значение pH традиционно сдвигается в более щелочную область). Эти данные подтверждаются измерениями значений pH в объеме растворов MEM и 0,83% NaCl в течение 70 ч выдержки образцов (рис. 3.12в). Измерения pH в объеме раствора выполняли во время SVET/SIET-тестов для коррекции значений локального pH в случае дрейфа потенциала. Дрейф потенциала pH-чувствительного микроэлектрода является результатом изменения ионного равновесия (ионного обмена) на границе между жидкой мембраной, исследуемым раствором и внутренним раствором электрода [166,367–370]. В течение первых 4 ч после погружения образца pH в объеме 0,83% раствора NaCl достиг 10,4. При дальнейшей выдержке pH продолжал увеличиваться и после 50 ч имел стабильное значение 10,8 до конца эксперимента, тогда как pH среды MEM не изменялся существенно со временем и имел среднее значение (7,6 ± 0,3).

Изменения ΔрН во времени (рис. 3.12б) для образца в МЕМ были небольшие – от 1,1 до 0,7. Для образца в растворе NaCl ΔpH выше, чем для MEM: варьирует от 3,3 до 2,7, что говорит о более низкой коррозионной стабильности по сравнению с образцом в MEM.

Эти результаты свидетельствуют о различиях в прохождении коррозионного процесса на поверхности магниевого сплава в МЕМ и 0,83% растворе NaCl, а также о различиях в закономерности формирования продуктов коррозии, которые могут снизить активность исследуемого материала в течение начального времени выдержки образца.

3.2.2 Анализ процесса коррозии сплава MA8 при выдержке в физиологических растворах по данным волюмометрии

Коррозионную активность сплава в МЕМ и 0,83% растворе NaCl оценивали методом волюмометрии. Для определения объема водорода, выделившегося при выдержке материала в используемом растворе, боковые грани образцов не были изолированы и их площадь была включена в общую площадь, контактирующую с электролитом. Эксперименты выполняли при комнатной температуре [371], pH в объеме раствора измеряли ежедневно.

В каждой среде выдерживали одновременно пять образцов. Размер образцов составлял $15 \times 20 \times 1,5$ мм, общая площадь поверхности 35 см² (площадь каждого образца 7 см²). Объем раствора был равен 500 мл. Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло 1 : 14 см²/мл. Все эксперименты проведены трижды для оценки достоверности информации.

Эксперименты провели в различных условиях в течение 4, 7 и 30 сут.

В 4-дневном эксперименте образцы в среде МЕМ тестировали с применением проточной ячейки. С этой целью применяли обычное устройство для определения объема водорода – универсальный коррозиметр (описание см. в разделе 2.4). В течение эксперимента среду постоянно обновляли со скоростью $(1,2 \pm 0,2)$ мл/мин с помощью перистальтического насоса для лучшей имитации влияния среды организма человека на коррозионное поведение магниевого имплантата. В данном тесте раствор контактировал с воздухом. Схема установки представлена на рис. 3.76.

7- и 30-дневные тесты выполнены с использованием эвдиометров фирмы Neubert-Glas (арт. № 2591-10-500, Германия), позволяющих исключить контакт используемого раствора с N₂, O₂ и CO₂ из воздуха для устранения сорбции побочных веществ. Пластинки из магниевого сплава MA8 (3,575 г) помещали в эвдиометр с раствором (500 мл). В 7-дневном эксперименте МЕМ обновляли каждые 12 ч и тесты проводили как с предварительной стерилизацией стеклянного оборудования в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 1 ч [372], так и без стерилизации. 30-дневный эксперимент был проведен без обновления среды.

Во всех экспериментах раствор перемешивался при постоянной скорости (350 ± 100) об/мин. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %.

На рис. 3.13 представлены результаты 30-дневных тестов на определение объема выделившегося водорода в сочетании с ежедневными измерениями объемного значения pH для образцов из магниевого сплава MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl. Из диаграммы можно выявить различные тенденции процесса коррозии сплава в двух средах.

Выделение водорода для образцов в 0,83% NaCl происходит постепенно, без резкого ускорения и замедления. Средняя скорость выделения водорода может быть рассчитана для всего периода погружения образца как (0,058 ± 0,018) мл·см⁻²·день⁻¹, или (2,0 ± 0,6) мл/день. Для образцов в МЕМ динамика процесса более сложная. Можно выделить четыре периода с различной скоростью коррозионного процесса. В первый (от 0 до 4 сут) скорость выделения водорода составляет (0,031 ± 0,019) мл·см⁻²·день⁻¹, или (1,1 ± 0,7) мл/день. Во второй (пятый день) – 0,339 мл·см⁻²·день⁻¹, или 11,95 мл/день. В третий (от 6 до 19 сут) – (0,015 ± 0,009) мл·см⁻²·день⁻¹ или (0,5 ± 0,3) мл/день. В четвертый (от 20 до 30 сут) – (0,07 ± 0,03) мл·см⁻²·день⁻¹, или (2,5 ± 1,2) мл/день.

Мы видим, что скорость выделения водорода для образца в МЕМ преимущественно ниже, чем в 0,83% растворе NaCl. Второй и четвертый периоды связаны с флуктуациями, которые не влияют на общую тенденцию. В то же время увеличению объема выделившегося водорода в эти периоды предшествовало небольшое уменьшение pH, как следует из



Рис. 3.13. Изменение нормированного на площадь образца объема выделившегося водорода во времени (а) в сочетании с ежедневными показателями объемного значения рН (б) для образцов сплава MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl в течение 30 сут. Изменение рН раствора MEM в течение 10 сут в отсутствие образца (в) диаграммы рис. 3.136. Снижение pH связано с присутствием органических компонентов в составе MEM и вероятным образованием в растворе и на поверхности образцов органических кислот, а именно молочной кислоты – за счет метаболизма бактерий, а также глюконовой кислоты, образующейся в результате превращения глюкозы, входящей в состав MEM. Это приводит к частичному разрушению пленки продуктов коррозии на поверхности сплава магния. После разрушения пленки участки сплава снова контактируют со средой и протекают анодные (растворение магния) и катодные (выделение водорода и гидроксид-ионов) реакции коррозии магния [132,170].

Следовательно, интенсификация выделения водорода и повышение pH – связанные процессы, происходящие в определенный период (3–6 и 21–23 дни). Данная тенденция выделения водорода подтверждает процессы формирования и деградации поверхностной пленки, которые были обнаружены с помощью метода SVET (рис. 3.9, 3.10).

Следует отметить, что после четвертого дня выдержки образца коррозия магниевого сплава в MEM проходит аналогично коррозии в растворе NaCl из-за истощения компонентов MEM со временем. Поэтому в конце эксперимента скорости коррозии образцов в среде MEM и в 0,83% растворе NaCl имеют близкие значения. Тем не менее различия скоростей коррозии для сплава Mg в двух средах были воспроизводимыми. Они связаны с различным химическим составом двух растворов и различиями в процессах коррозионной деградации образца. Объемный pH для образцов в 0,83% NaCl увеличился в течение первого дня до 10,7 и оставался практически постоянным с небольшими изменениями $(10,7 \pm 0,1)$. Эти тенденции описываются полиномиальными линиями тренда (рис. 3.136).

Согласно данным 30-дневного эксперимента, коррозионное разрушение образца магния MA8 в MEM происходит специфичным образом и подчиняется более сложному механизму по сравнению с типичной коррозией сплава магния в растворе NaCl.

В 7-дневных испытаниях методом волюмометрии, напомним, МЕМ обновляли каждые 12 ч, чтобы исключить ускорение коррозии магния из-за образования органических кислот. Анализ результатов (рис. 3.14) показывает отсутствие резкого увеличения объема выделяющегося водорода, в отличие от данных, представленных на рис. 3.13а. Средняя

скорость выделения водорода для образцов составляла без стерилизации оборудования (0,05 \pm 0,01) мл·см⁻²·день⁻¹ ((1,8 \pm 0,3) мл/день), а в стерильных условиях - (0,034 ± 0,009) мл·см⁻²·день⁻¹ ((1,2 ± 0,3) мл/день). Следует отметить, что при стерилизации оборудования скорость коррозии магниевого сплава была немного ниже. Эти параметры ниже установленных при 30-дневной выдержке без обновления раствора. Благодаря обновлению МЕМ каждые 12 ч рН раствора был стабильным – резко не уменьшался и не увеличивался, его среднее значение составляло (7,45 ± 0,16). Более низкие скорости выделения Н₂, зафиксированные в случае обновления раствора МЕМ, можно объяснить пополнением раствора такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} и HCO_3^{-} , которые расходуются на образование слоя продуктов коррозии [166,321,373].



Рис. 3.14. Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь поверхности образца, при выдержке сплава МА8 в МЕМ в течение 7 сут в условиях без стерилизации и при стерилизации оборудования



Рис. 3.15. Изменение объема выделившегося водорода и значений рН в объеме раствора для образцов из сплава МА8 в течение 100 ч выдержки в МЕМ. Испытания проводились с использованием проточной ячейки

Испытания с использованием проточной ячейки в сочетании с мониторингом рН в объеме МЕМ (рис. 3.15) проводили в универсальном коррозиметре, представляющем собой стеклянный стакан, в котором в электролите находятся исследуемые образцы, закрытые воронкой, позволяющей собирать выделяющийся водород в бюретку. Коррозионную среду обновляли постоянно с помощью перистальтического насоса. Эксперимент остановили примерно через 100 ч из-за резкого и продолжительного увеличения скорости коррозии магниевого сплава, последовавшего спустя 32 ч выдержки в растворе и сопровождавшегося резким снижением рН МЕМ с 7,7 до 6,5. Столь значительные изменения скорости коррозии и значений рН связаны с образованием продуктов взаимодействия компонентов среды

и продуктов коррозии (учитывая метаболизм бактерий и вероятное образование молочной и глюконовой кислот). Однако невысокая скорость коррозии MA8 в MEM в динамических условиях в первые 32 ч измерений согласуется с данными 7-дневного эксперимента (рис. 3.14). Тенденция эволюции скорости выделения водорода оказалась близка к тенденции изменения интегрированных по исследуемой поверхности общих катодных и анодных токов (рис. 3.10). Разница во времени максимума суммарных анодных токов (7 ч, рис. 3.10) и максимального объема выделившегося водорода (после 32 ч, рис. 3.15) обусловлена протеканием электрохимических реакций, не вносящих вклада в коррозионную деградацию материала, а также разным отношением площади экспонируемого материала к объему агрессивной среды в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии [374]. Влияние отношения площади поверхности образца к объему электролита было исследовано ранее в работах [374,375]. При различных отношениях площади поверхности образца к объем му раствора в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии образца к объеми работах [374,375]. При различных отношениях площади поверхности образца к объеми раствора в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии, сравнительные измерения для сред NaCl и MEM проводились при одинаковом отношении.

Образцы после 30-дневного эксперимента извлекли из раствора (NaCl и MEM), промыли деионизированной водой и высушили на воздухе. Фазовый состав продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевого сплава MA8, определяли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (согласно методике, представленной в разделе 2.2.1). Детальная характеристика коррозионной пленки, сформированной на поверхности сплава MA8 в MEM, была выполнена с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β-излучении, напряжении и токе генератора 42 кВ и 140 мA соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 4^{\circ}-90^{\circ}$ с шагом 0,01°. Эксперименты были выполнены на трех образцах для оценки достоверности результатов.

На рис. 3.16 приведены рентгенограммы сплава магния MA8 после 30-дневной выдержки в 0,83% растворе NaCl и MEM. Основным продуктом коррозии в обоих случаях является MgO (рис. 3.16 а, б), в то же время на образце после пребывания в NaCl обнаружен дополнительно гидроксид магния Mg(OH)₂ (рис. 3.16а), а в растворе MEM – также кальций-магниевые фосфаты (Ca_{2.89}Mg_{0.11} (PO₄)₂, Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄) (рис. 3.16в).



Рис. 3.16. Рентгенограмма поверхностного слоя на сплаве магния MA8 после 30 сут выдержки в 0,83% растворе NaCl (а) и в среде MEM (б). Детальный рентгенофазовый анализ коррозионной пленки, сформировавшейся на магниевом сплаве MA8 после 30 сут в MEM (в)

Морфологию продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности сплава MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Анализ экспериментальных данных (рис. 3.17, область 1) указывает на высокую концентрацию Mg и O (23,7 и 62 ат.% соответственно) в пленке, сформированной на образце в растворе NaCl, и подтверждает образование MgO и Mg(OH)₂, установленных методом РФА. СЭМ-изображения морфологии поверхности и ЭДС-спек-



Рис. 3.17. СЭМ-изображения (a) и соответствующие ЭДС-спектры (б) продуктов коррозии (области 1, 2, 3) на магниевом сплаве МА8 после выдержки образца в течение 30 сут в 0,83% растворе NaCl (1a, 1б) и в MEM (2a, 26; 3a, 3б)

тры, записанные в различных областях пленки (рис. 3.17, области 2, 3), сформированной на материале в МЕМ, свидетельствуют об образовании продуктов коррозии с высоким содержанием Са и Р (2,4–9,5 и 1,1–5,8 ат.% соответственно).

СЭМ-изображение поверхности продуктов коррозии, образовавшихся в растворе МЕМ, и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (С, Са, Р, Мg, О) в этой области (рис. 3.18) позволяют выявить двухслойную структуру пленки, сформированной в МЕМ на магниевом сплаве МА8. В этой пленке внешний слой состоит из соединений Са и Р, а внутренний – из соединений Mg и О. Образование Са–Р- и Mg–О-содержащих соединений может привести к динамическому перемещению анодных и катодных зон по поверхности образца, которое и было зафиксировано методом SVET (рис. 3.9).



Рис. 3.18. СЭМ-изображение поверхности образца из магниевого сплава МА8 после выдержки в среде МЕМ в течение 30 сут и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (С, Са, Р, Мg, О) в этой области

3.2.3 Специфика развития коррозии сплава МА8 в среде для культивирования клеток МЕМ

Анализ данных, полученных с использованием локальных электрохимических методов, показывает более высокую электрохимическую активность образцов в МЕМ, чем в 0,83% растворе NaCl, на начальной стадии выдержки образцов (рис. 3.8–3.11). Этот результат может быть обусловлен особенностями процесса формирования слоя продуктов коррозии.

Следует обсудить употребление в данной работе таких терминов, как электрохимическая активность и коррозионное разрушение. Первый из них означает совокупность электрохимических реакций, происходящих на поверхности исследуемого образца в результате анодного растворения металлической подложки, электрохимического выделения газообразных соединений (выделение водорода в результате восстановления воды, а также восстановление растворенного кислорода), образования и разрушения поверхностных слоев (в результате электрохимической и химических реакций), адсорбции и десорбции, обусловленных переносом электронов и распределением электронной плотности между различными частями образца. Данные процессы обусловливают ионный ток в электролите, который фиксируется SVET-методом. Термин «коррозионное разрушение» означает разрушение образца в результате химических и электрохимических реакций, происходящих на его поверхности и приводящих к потере массы материала. Таким образом, электрохимическая активность не всегда связана с коррозионным разрушением.

Наличие органических веществ (аминокислоты, витамины и глюкоза) в составе МЕМ создает условия возможного заселения и пролиферации бактерий на поверхности образца. В процессе жизнедеятельности бактерий вырабатывается молочная кислота, которая снижает pH (рис. 3.12а – локальный pH снизился до 7,2–6,8 на поверхности сплава магния MA8 через 24–70 ч выдержки в МЕМ). Это подтверждается изменением pH среды MEM в отсутствие образца из сплава Mg (рис. 3.13в). pH среды в первые 5 сут постепенно снижается с 7,5 до 6,5 из-за метаболизма бактерий, а затем в течение 10 сут слегка увеличивается (до 6,75). Более того, при выдержке магниевого образца в MEM процессы образования гидроксиапатитоподобных продуктов на его поверхности стабилизируют значения локального pH ниже 8,5. Данные процессы не позволяют pH повыситься до значений, фиксируемых при коррозии магниевых сплавов в NaCl (рис. 3.12 а, в; 3.136).

Следовательно, высокая электрохимическая активность сплава Mg в MEM может быть связана не с интенсивным коррозионным разрушением, а со специфичным для среды MEM процессом образования биопленки. Данная гипотеза основана на экспериментальных результатах (рис. 3.10), которые трудно интерпретировать только коррозионной деградацией поверхностных слоев. Кроме того, более высокое значение плотности тока, зарегистрированное методом SVET для магниевого сплава в MEM, по сравнению со значениями в растворе NaCl может быть обусловлено метаболизмом бактерий и связанным с ним внеклеточным переносом электронов, согласно работе [376]. Заметим, что SVET был первоначально разработан для обнаружения внеклеточного тока вблизи живых клеток [141]. Тесты на определение объема выделившегося водорода (рис. 3.13а) показали, что образцы сплава магния MA8 в MEM корродируют с меньшей скоростью, чем в 0,83% растворе NaCl, практически в течение всего времени эксперимента. Это связано с образованием защитного слоя гидроксиапатитоподобных продуктов коррозии – гидроксиапатита, замещенного магнием (Ca_aMg_b(PO₄)_c(OH)_d) [166]), или Ca_{2.89}Mg_{0.11}(PO₄)₂ и Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄ (рис. 3.16в), которые замедляют процесс образования H₂.

Гидроксиапатитоподобные соединения, формирующиеся на сплаве Mg в присутствии Ca²⁺, HPO₄²⁻ и HCO₃⁻, обладают бо́льшими защитными свойствами, чем Mg(OH)₂, образующийся в растворе NaCl. Результаты данной работы близки к представленным в исследованиях [166,317,319,321,363,377,378], где основными продуктами коррозии, образующимися на поверхности магния в растворах, схожих со средой MEM, был магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит, а также различные фосфаты кальция (аморфный фосфат кальция (Ca/P ~ 1,00 [319]), трикальцийфосфат (Ca/P ~ 1,50 [378]) или октакальцийфосфат (Ca/P ~ 1,33 [378]).

Образующиеся во время коррозии сплава магния MA8 гидроксид-ионы расходуются на формирование гидроксиапатитоподобных соединений, и, следовательно, интенсивность образования пленки $Mg(OH)_2$ существенно снижается в результате сложного химического равновесия на гетерогенной границе с электролитом. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии, сформированных в MEM (рис. 3.16б), показал отсутствие пиков $Mg(OH)_2$, что подтверждает вышеупомянутый вывод. Следует также отметить, что в соответствии с диаграммой Пурбе для магния $Mg(OH)_2$ образуется при значениях pH выше 8,5 [317]. При коррозии магния в 0,83% растворе NaCl образованию сплошной пленки $Mg(OH)_2$ препятствует действие агрессивных ионов Cl⁻. Тем не менее более высокий pH раствора NaCl (до 11) в сравнении с pH раствора MEM в процессе коррозии благоприятен для образования пленки $Mg(OH)_2$ на поверхности образца, которая была обнаружена с помощью PФA (рис. 3.16а). pH среды MEM ниже, поскольку он контролируется растворимостью гидроксиапатитоподобных соединений (например, магнийзамещенного гидроксиапатита) [166].

Следует отметить, что резкое ускорение выделения водорода (рис. 3.13а – тест без обновления MEM, рис. 3.15 – тест с использованием проточной ячейки) не было обнаружено только для системы с 12-часовым обновлением MEM (рис. 3.14). Благодаря периодическому обновлению раствора рост бактерий на поверхности сплава магния и в объеме MEM замедляется, что предотвращает возможное образование молочной кислоты, приводящее к резкому снижению pH и увеличению коррозии магниевого сплава. Результаты этого эксперимента показывают, что на коррозию косвенно влияет метаболизм бактерий из-за изменения pH. Пополнение раствора ионами, которые участвуют в образовании гидроксиапатитоподобных соединений, может также способствовать формированию коррозионной пленки с более высокими защитными свойствами по сравнению с пленкой, образованной в условиях без обновления MEM.

В тесте на динамическое выделение водорода, выполняемом в проточной ячейке, несмотря на то что раствор обновлялся постоянно, происходило неконтролируемое заселение его бактериями из окружающей среды вследствие непосредственного контакта МЕМ с воздухом. Этот эффект можно в определенной степени аппроксимировать на SVET-тест, поскольку условия проведения эксперимента были близки. Значит, электрохимическая активность, обнаруженная методом SVET в MEM, и интенсивное выделение водорода могут иметь одинаковое происхождение. Эффект бактериального загрязнения MEM в нестерильных условиях с образованием молочной кислоты был установлен ранее в работах [376,379]. Как указано в данных статьях, основной причиной присутствия микроорганизмов (это бактерии, дрожжи, грибы, вирусы, паразиты, микоплазма) является наличие питательных веществ в виде глюкозы в среде MEM.

Следовательно, для тщательного анализа поведения образцов в МЕМ в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор следует периодически менять, чтобы замедлить рост бактерий [379,380]. Для контроля роста микробов также может быть использована смесь стрептомицина и пенициллина [379,381].

Таким образом, из-за довольно сложного состава МЕМ электрохимическая активность образцов магниевого сплава на начальной стадии выдержки, установленная с помощью методов SVET/SIET (рис. 3.10), может быть связана не только с коррозионным разрушением материала, как в растворе NaCl, но и с процессом образования пленки в результате накопления продуктов коррозии. Данная пленка может включать неорганические соединения (в основном фосфаты кальция и карбонаты) [166,317].

МЕМ содержит хлорид-ионы, которые обычно ускоряют коррозию материала, в то время как присутствие Ca²⁺, карбонатов и фосфатов в этой среде способствует образованию защитных – антикоррозионных слоев. Нормальное для среды МЕМ значение pH составляет 7,0–7,4, однако, по результатам SIET, в процессе выдержки магниевого сплава могут происходить локальные изменения pH. Эти изменения в сочетании с наличием разнообразных неорганических и органических компонентов МЕМ могут существенно влиять на скорость коррозии. Данные факторы отражают различные возможные процессы взаимодействия компонентов МЕМ с магнием и друг с другом, что делает сценарий прохождения коррозии достаточно сложным. Например, во время выдержки магниевого сплава в МЕМ возможны следующие процессы: осаждение фосфатов кальция на поверхности материала вследствие повышения pH [363,382]; разрушение MgO/Mg(OH)₂ под воздействием хлорид-ионов, проникающих к поверхности [314,383]; формирование и рост поверхностных слоев с участием карбонатов [315,317,326].

Аминокислоты в МЕМ также могут влиять на коррозию магния (и других металлов) посредством реакций хелатирования катионов металлов [315]. Отмечено, что при формировании хелатных комплексов различной стабильности между Mg^{2+} и аминокислотами изменяется их изоэлектрическая точка [314]. Следовательно, возможны различные взаимодействия между заряженной поверхностью Mg и положительно или отрицательно заряженными аминокислотами. Результаты работы [315] показывают, что образование малорастворимых солей, а также адсорбция белка замедляют разрушение магния, тогда как органические соединения, такие как аминокислоты, ускоряют его растворение.

Присутствие гидрокарбоната натрия в МЕМ также может снизить скорость растворения сплава магния MA8 в ходе выдержки образца, поскольку анионы HCO₃⁻ участвуют в формировании гидроксиапатитного слоя, поддерживая благоприятный pH [166].

Причина волнообразного изменения pH (включающего снижение значения водородного показателя) для сплава магния MA8 в MEM (рис. 3.12 а, в; 3.13б) может быть связана не только с ростом бактерий и образованием молочной кислоты, но также и с присутствием глюкозы в растворе. Влияние глюкозы на коррозионное поведение чистого магния в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl) и растворах Хэнкса изучено в работе [383]. Была показана значительная разница в коррозионном поведении чистого магния в двух средах. Глюкоза ускоряет коррозию магния в физиологическом растворе, но замедляет ее в растворе Хэнкса благодаря действию Ca²⁺ и фосфат-ионов. Однако авторы в [383] работали с высокой концентрацией глюкозы в электролите – 2,5 и 5 %. В нашей работе MEM содержал 0,1 % (0,0056 M) глюкозы. В работе [381] было установлено, что концентрация глюкозы в растворе, равная 0,05 M, мало влияет на коррозию магния. Также было обнаружено, что влияние глюкозы (как и витаминов и лекарственных препаратов) является специфическим для сплавов магния и зависит от природы и концентрации легирующих элементов. Таким образом, присутствие 0,0056 M глюкозы в MEM не должно оказывать значительного влияния на скорость коррозии сплава магния MA8.

Тем не менее электрохимическая активность образцов из сплава MA8 в MEM, измеренная на микроуровне с помощью методов SVET/SIET, может быть частично связана с процессами, представленными ниже.

В частности, она может быть вызвана разрушением пленки $Mg(OH)_2$ (которая образуется в соответствии с реакциями (2.4), (2.46), (3.1), (2.21)) и гидроксиапатитоподобного слоя на поверхности магниевого сплава при совместном действии молочной кислоты, ионов Cl⁻ и глюкозы, которые адсорбируются на поверхности Mg. Отсутствие пиков, ответственных за $Mg(OH)_2$, на рентгенограмме продуктов коррозии, образованных на подложке сплава в MEM, подтверждает данное предположение (рис. 3.16). Глюкоза (CH₂OH(CHOH)₄CHO) в водных растворах может быстро превращаться в глюконовую кислоту (CH₂OH(CHOH)₄COOH), что вызывает снижение pH, а также способствует адсорбции ионов хлора на поверхности магния и, следовательно, ускоряет коррозию [384]. Образовавшаяся глюконовая кислота, подобно агрессивным ионам Cl⁻, может также разрушать поверхностную пленку (подрывая Mg(OH)₂ и гидроксиапатитоподобные слои, что приводит к образованию трещин и питтингов в поверхностной пленке), тем самым усиливая процесс коррозии. Значит, коррозионное воздействие со стороны хлорид-ионов и глюконовой кислоты увеличивает дефекты в поверхностной пленке, что облегчает прохождение раствора через поры к подложке материала и повышает активность растворения сплава магния. Такие хлоридсодержащие соединения, как 5Mg(OH)₂·MgCl₂, MgCl₂·6H₂O или Mg₃(OH)₅Cl·4H₂O, могут входить в состав поверхностной пленки при коррозии сплава магния [9]. Однако из-за их низкой концентрации они не были обнаружены на рентгенограммах (рис. 3.16).

Из этого следует, что присутствие глюкозы в МЕМ, судя по снижению значений рН по данным SIET и измерениям рН в объеме раствора (рис. 3.12 а, в; 3.13б), может повысить кислотность среды. Подкисление, связанное с присутствием глюконовой и молочной кислот, вызывает частичное разрушение слоя продуктов коррозии, и открытые фрагменты сплава магния снова начинают подвергаться коррозии, что приводит к постепенному увеличению рН (реакция 2.46) и образованию нового слоя продуктов коррозии. Таким образом, растворение и образование частично защищающей пленки на магниевом сплаве МА8, выдержанном в растворе, содержащем глюкозу (МЕМ), являются динамическими равновесными процессами до тех пор, пока пленка не станет сплошной [166,383,385].

Помимо этого было обнаружено [383], что глюкоза влияет на образование коррозионного слоя на сплаве магния посредством реакции хелатирования с ионами Ca²⁺ согласно (3.2):

$$2CH_{2}OH(CHOH)_{4}COOH + Ca^{2+} \rightarrow (CH_{2}OH(CHOH)_{4}COO)_{2}Ca + 2H^{+}$$
(3.2)

Благодаря высокой растворимости глюконата кальция ионы Ca^{2+} могут впоследствии реагировать с $H_2PO_4^-$ в растворе MEM с образованием гидроксиапатитоподобных соединений и других фосфатов кальция (например, октафосфата кальция, моногидрата дигидрофосфата кальция) [383].

Таким образом, глюкоза в МЕМ может выполнять две функции: снижать pH среды благодаря превращению в глюконовую кислоту и способствовать образованию Са–Р-слоя посредством реакции хелатирования с ионами Са²⁺ [383].

Увеличение концентрации глюкозы в растворе Хэнкса также способствует образованию Са–Р-соединений (выпадающих в осадок на поверхности материала) и, следовательно, повышает коррозионную стойкость чистого магния [383]. В то же время результаты исследования [385] показали, что присутствие 2,0 или 3,0 г/л глюкозы увеличивает скорость коррозии, тогда как низкая концентрация глюкозы, т.е. 1,0 г/л, в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl), напротив, снижает скорость коррозии магниевого сплава AZ31. При низком содержании в электролите глюкоза может ингибировать влияние ионов Cl⁻ благодаря образованию комплекса с ионами Mg²⁺, при высоких же концентрациях она усиливает процесс растворения сплава за счет превращения глюкозы в глюконовую кислоту, что способствует адсорбции ионов Cl⁻ на поверхности образца [385]. В нашей работе концентрация глюкозы в MEM была невысокой (1 г/л), следовательно, может быть отмечено положительное действие глюкозы с точки зрения повышения коррозионной стойкости сплава магния. Тем не менее влияние глюкозы в процессе деградации материала существенно ниже, чем роль Ca²⁺, HPO₄²⁻ и HCO₃⁻.

Образование глюконовой и молочной кислот может повысить скорость коррозии образцов из магниевого сплава. В частности, увеличение объема выделяющегося водорода (рис. 3.13, 3.15) и высокие значения токов, протекающих в системе (рис. 3.10 и 3.11), могут быть связаны с коррозионным подрывом пленки, вызванным агрессивным действием кислот, образующихся в результате метаболизма бактерий (молочная кислота) и химических реакций превращения глюкозы в глюконовую кислоту. Данные органические кислоты, образованные в МЕМ, компенсируют влияние ионов ОН⁻, выделяющихся в результате коррозии магния, и связывают катионы Mg^{2+} и Ca²⁺. И хотя высокоэффективная жидкостная хроматография не выявила в составе раствора после 168 ч испытаний ни глюконовую, ни молочную кислоту из-за их низкой концентрации, тем не менее вероятность образования данных кислот не может быть исключена с учетом условий, реализуемых в исследуемой системе [376,379,383,385].

Согласно данным ЭДС (рис. 3.18), пленка, образованная при выдержке образца в растворе МЕМ, имеет двухслойную структуру. Схожие данные были получены в исследовании [363], где была обнаружена двухслойная структура продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве (системы Mg–Zn–Ca) в DMEM: внутренний слой, состоящий из Мд и О, и внешний, состоящий в основном из Са и Р. С использованием электрохимической импедансной спектроскопии авторы работы [321] также определили двухслойную структуру пленки, сформированной в SBF-растворе: внешний слой с высоким содержанием кальция и внутренний, представляющий собой MgO/Mg(OH),. Наличие первого слоя было установлено посредством идентификации быстро образующейся новой высокочастотной временной константы, присутствие же второго слоя было идентифицировано в среднечастотной области импедансного спектра. Внутренний MgO/Mg(OH), слой (рис. 3.18) возник в результате взаимодействия ионов Мg, выделяющихся при коррозионном процессе, с ионами ОН-, образующимися на катодных участках образца, что согласуется с результатами работ [386,387]. Осаждение кальций-фосфатных соединений (Са-Р) в качестве наружного слоя (рис. 3.18) происходило благодаря увеличению локального рН во время коррозии, как это было отмечено в [382]. Образование слоя Са-Р подтверждается данными РФА, которые указывают на присутствие кальций-магниевых фосфатов в составе коррозионной пленки (рис. 3.16в).

Авторами работы [317] установлено, что при выдержке образца в растворе DMEM при комнатной температуре на поверхности магниевого сплава образуется двойной слой продуктов коррозии, состоящий из внутренней пористой и компактной внешней части. Дальнейший анализ поверхности показал, что сформированные слои в основном состоят из фосфатов кальция. Отношение Ca/P было равно 1,67, что указывало на образование гидроксиапатита [317]. Работа [383] также подтвердила высокую вероятность осаждения различных типов кальций-фосфатов на поверхности магния в жидкости, имитирующей среду организма человека. Следовательно, возможно протекание реакции (3.3):

 $10Ca^{2+} + 8OH^{-} + 6HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6 (OH)_2 \downarrow + 6H_2O.$ (3.3)

Представленный механизм образования Са–Р-соединений на поверхности магния и магниевых сплавов может быть в определенной степени применен в нашей работе к образцам из магниевого сплава МА8, исследованным в МЕМ, где, согласно ЭДС-анализу продуктов коррозии, была обнаружена высокая концентрация Са и Р. Топография поверхности данной Са–Р-содержащей пленки имеет особенности: на ней наблюдается сетка трещин, возникших в результате разрушения поверхностного слоя и развития процесса коррозии под ним (рис. 3.17, 2а, 3а; 3.18). Согласно данным ЭДС-спектра (рис. 3.17, 3б),

отношение Са/Р в покрытии около 1,64, что довольно близко к данному параметру для гидроксиапатита (1,67). Небольшие отклонения могут быть связаны с замещением в гидроксиапатите ионов Ca²⁺ ионами Mg²⁺ и/или фосфатных групп карбонатными группами [166,388,389]. Во время коррозии сплава магния образование гидроксиапатита (3.3) обусловливает стабилизацию локального pH (на значениях ниже 9,0), что было зарегистрировано методом SIET. Присутствие большого количества органических веществ в составе МЕМ приводит к осаждению на поверхности сплава продуктов, содержащих углерод (18,3–22,9 ат.% C) (рис. 3.17, 26, 36). На рис. 3.18 показано практически равномерное распределение углерода как во внутреннем, так и во внешнем слоях пленки, образующейся при выдержке образца в МЕМ в течение 30 сут. Высокая концентрация углерода связана также с образованием малорастворимых карбонатов.

Слой продуктов, формирующийся на поверхности сплава Mg в MEM, можно разделить по элементному составу на две части: первая с высоким содержанием Ca–P-продуктов (рис. 3.17, 36), а вторая с высоким содержанием Mg (рис. 3.17, 26). Высокое содержание Mg (18,5 ат.%) в основном связано с образованием MgO, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (рис. 3.166). СЭМ и СЭМ–ЭДС-изображения поверхностной пленки, сформированной в MEM (рис. 3.17 и 3.18), указывают на ее сложную морфологию. Неоднородная структура является результатом динамического процесса формирования и разрушения пленки за счет накопления и растворения продуктов коррозии.

Следует отметить, что такие растворы, как DMEM, MEM, HBSS или SBF, имитируют только определенную составляющую состава среды тела человека. В реальности эта среда с химической точки зрения представляется гораздо более сложной. В организме человека происходят различные процессы. Например, белки и клетки могут удерживаться на поверхности магниевого сплава [390]; клетки на поверхности имплантата могут продуцировать молочную кислоту; белки в среде могут связывать катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} , и т.д. Детальная роль и влияние различных аминокислот, других органических компонентов, а также клеток все еще находятся в стадии изучения.

Все эти процессы могут существенно изменить кинетику и механизм коррозии, установленные во время выдержки имплантационного материала даже в растворе, наиболее точно моделирующем среду человеческого организма. Нужно также учитывать, что даже незначительное изменение условий эксперимента во время лабораторных исследований (состав раствора, температура и контакт с воздухом) может сильно повлиять на результат коррозионного поведения [314]. Все это затрудняет правильное прогнозирование процессов биодеградации имплантата в организме.

Таким образом, на основе анализа электрохимического поведения магниевого сплава MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl мы установили, что исследования образцов методами SVET и SIET можно проводить в сложной биологической среде MEM (среде для культивирования клеток). Изменения отклика микроэлектрода не были зарегистрированы в MEM в течение 16 ч. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода в MEM был стабильным и воспроизводимым ((56,0 \pm 0,7) мB/pH).

Данные SVET/SIET указывают на различные тенденции прохождения процесса коррозии на поверхности магниевого сплава в растворах MEM и 0,83% NaCl. Более высокая электрохимическая активность образцов в MEM, чем в 0,83% растворе NaCl, на начальной стадии выдержки материала может быть связана с наличием молочной кислоты, образующейся в результате метаболизма бактерий в нестерильных условиях, а также глюконовой кислоты, как продукта окисления присутствующей в MEM глюкозы. Скорость выделения водорода была преимущественно выше для образцов в 0,83% растворе NaCl в сравнении с образцами в МЕМ. Образование частично защищающего сплав слоя магнийзамещенного гидроксиапатита стабилизирует локальный pH электролита ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава. Глюконовая и молочная кислоты, образующиеся в МЕМ, компенсируют влияние ионов OH⁻, а также связывают катионы Mg²⁺ и Ca²⁺.

Данные ЭДС-анализа позволили установить двухслойную структуру пленки, образованной в МЕМ на сплаве магния МА8. Внешний и внутренний слои состоят из Са–Ри Мg–О-продуктов соответственно. Рентгенофазовый анализ образца после 30 сут выдержки в МЕМ показал наличие кальций-магниевых фосфатов в составе продуктов коррозии.

Обновление МЕМ каждые 12 ч обусловливает уменьшение скорости коррозии сплава MA8 за счет пополнения состава среды такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^{-} и Mg^{2+} , стимулирующими рост частично защищающего слоя гидроксиапатитоподобных продуктов; снижение скорости роста бактерий на поверхности магниевого сплава и в среде MEM; невысокую концентрацию молочной и глюконовой кислот, образующихся в растворе и снижающих pH среды. Чтобы провести детальный анализ разрушения образцов в MEM в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии имплантата в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор должен периодически обновляться для уменьшения скорости роста бактерий.

Для изучения процесса биодеградации магния необходимо использовать растворы сложного состава, которые, в отличие от тривиального раствора NaCl, максимально близки по составу среде человеческого организма. Для контроля процесса разрушения материала и дальнейших исследований коррозионной активности образцы сплава магния MA8 должны быть защищены биоактивными/биоинертными покрытиями.

3.3 Изучение на мезоуровне электрохимического поведения сплава магния MA8 in vitro

Для того, чтобы ответить на вопрос – вызвана ли электрохимическая активность коррозионной деградацией образцов в MEM, а также для изучения процесса формирования коррозионного слоя на магниевом сплаве MA8 использованы традиционные электрохимические методы в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализом. Результаты представленных исследований описывают эволюцию поверхностной пленки (защитные свойства, состав, морфологию), позволяют выявить различия в тенденции развития процесса коррозии сплава в двух разных средах – MEM и 0,83% раствор NaCl. Исследованы продукты коррозии, образовавшиеся на материале, проведен подробный анализ электрохимического поведения образца в растворе с ионным составом, близким к плазме крови человека. Предложена модель механизма коррозии магниевых сплавов, перспективных для использования в качестве материала для биодеградируемых имплантатов [391].

3.3.1 Различия электрохимических свойств сплава МА8 в среде МЕМ и в 0,83% растворе NaCl по данным традиционных методов исследования

Для изучения и сравнения электрохимического поведения сплава магния MA8 в растворах MEM и NaCl были проведены испытания методами PDP, EIS и OCP (измерение электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода). Электрохимическую активность образцов из сплава MA8 изучали с помощью электрохимической системы 12558WB. Использованы пластины из магниевого сплава размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ) Hg/Hg₂Cl₂, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 B).

Перед началом электрохимических тестов (EIS, PDP) пластины погружали в раствор MEM и NaCl на 60 мин для стабилизации потенциала электрода с фиксацией его значений во времени. Измерения PDP проводили при поляризации образцов магниевого сплава от потенциала $E = E_{\rm C} - 350$ мВ до $E = E_{\rm C} + 900$ мВ. Метод Левенберга–Марквардта (LEV) использовался для расчета значений потенциала коррозии $E_{\rm C}$, плотности тока коррозии $I_{\rm C}$, а также углов наклона катодного, $\beta_{\rm s}$, и анодного, $\beta_{\rm s}$, участков поляризационной кривой.

Следует отметить, что уравнение Тафеля не может быть непосредственно применено для систем на основе магния. Данное уравнение подходит для систем, контролируемых процессом переноса заряда. В случае металлической поверхности, покрытой защитным слоем, уравнение Тафеля не может быть корректно использовано особенно для анодной части поляризационной кривой, что обусловлено существенным падением напряжения на поверхностной пленке. Поэтому в данной работе мы применили также рекомендованную в [392,393] методику, основанную на теории McCafferty [394] и Leroy [395]. По данному способу $I_{\rm C}$ определяется в точке пересечения экстраполированного линейного участка катодной поляризационной кривой с $E_{\rm C}$ (пересечение с прямой линией, параллельной оси *y*, проведенной через $E_{\rm C}$).

Информацию об изменении барьерных свойств, а также о процессах, проходящих на границе раздела покрытие/подложка, получали с помощью метода EIS. Для записи спектров EIS использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Импедансные спектры записывали при потенциале свободной коррозии ОСР (который регистрировали в течение 60 мин начальной выдержки образца в растворе для достижения равновесия) в диапазоне частот от 0,1 МГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Для изучения электрохимического поведения образцов в процессе их выдержки в растворах изменения электродного потенциала фиксировали в течение 110 ч, а импедансные спектры – в течение 74 ч. Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение CorrWare/Zplot (Scribner Associates, CША), VersaSTUDIO (PAR). Данные PDP, EIS и OCP обработаны с помощью программного обеспечения CorrView/ZView (Scribner Associates, CША). Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов.

Измерение потери массы образцов в результате коррозии в МЕМ и 0,83% растворе NaCl проводили в течение 30 дней. Размер образцов был 15 × 20 × 1,5 мм, объем раствора – 500 мл. Электролит без контакта с воздухом. Эксперимент выполняли при комнатной температуре. В конце 30-дневной выдержки провели травление образцов в растворе (200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃). Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали по методике, представленной в разделе 2.4 [45,87,131].

На рис. 3.19 приведены PDP-кривые для образцов в среде MEM и 0,83% растворе NaCl. Значения плотности тока коррозии I_c , рассчитанные по экспериментальным данным (через 1 ч выдержки образца в растворе) двумя обозначенными выше способами: с помощью метода LEV (I_{CLEV}) и по пересечению экстраполяционных линий, для образца в MEM были равны 9,2 и 7,3 мкA/см² соответственно, что в два раза ниже, чем для образца в растворе NaCl (22 и 18 мкA/см²) (табл. 3.2). Следует отметить, что значения плотности тока коррозии, рассчитанные двумя различными методами, сопоставимы.

Таблица 3.2

Основные электрохимические параметры образцов сплава магния MA8 в среде MEM и в 0,83% растворе NaCl

Среда	I _c , А/см²	E _c , В отн. Ag/AgCl	I _{с LEV} , А/см²	β _а , мВ/декада	<i>–β</i> _с , мВ/декада	
MEM	7,3·10 ⁻⁶	-1,67	9,2·10 ⁻⁶	248	256	
0.83% раствор NaCl	1,8·10⁻⁵	-1,57	2,2.10-5	161	194	

Примечание. Данные получены методом потенциодинамической поляризации.

Значения скорости коррозии, рассчитанные по PDP-кривым (с использованием I_c) [45,288] для сплава магния в MEM и 0,83% растворе NaCl, составили 0,17 и 0,41 мм/год соответственно. Долговременные стационарные скорости коррозии, оцененные по измерениям потери массы образца после 30-дневной выдержки, были для образца в MEM (0,15 ± 0,02) мм/год, или (0,07 ± 0,01) мг · см⁻²· день⁻¹, а для образца в растворе NaCl – (0,19 ± 0,02) мм/год, или (0,09 ± 0,01) мг · см⁻²· день⁻¹. Они ниже, чем установленные по электрохимическим измерениям. Эти различия связаны с особенностями коррозии магния, а также с различной длительностью пребывания образца в электролите. Скорость коррозии, рассчитываемая по PDP-кривым, определяется кратковременным измерением, которое обычно выполняется вскоре после погружения образца в раствор. А тест на определение потери массы образца позволяет измерить скорость коррозии в результате длительной выдержки [287]. В нашем исследовании скорость коррозии, рассчитанная двумя независимыми методами, имела сопоставимые значения. Следует отметить, что эта работа проводилась *in vitro*, однако скорость деградации образцов магния *in vivo* может быть меньше, чем в тестах, проведенных в лабораторных условиях, как это было показано в исследованиях [396–400].

Данные, представленные в табл. 3.2, указывают на более низкую коррозионную активность образца в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl. Таким образом, пленка продуктов коррозии, образованная в МЕМ, обладает более высокими защитными свойствами, чем в среде NaCl. Образец в МЕМ имеет более низкий потенциал коррозии ($E_c = -1,67$ В) по сравнению с образцом в растворе NaCl ($E_c = -1,57$ В) (табл. 3.2), что связано с различными химическими и электрохимическими реакциями, проходящими на



Рис. 3.19. Потенциодинамические кривые для образца из сплава магния MA8 после 1 ч выдержки в среде MEM и 0,83% растворе NaCl

поверхности материала.

Изменение электродного потенциала образцов в МЕМ и в NaCl представлено на рис. 3.20. Потенциал для образца в МЕМ увеличивался со временем, тогда как для образца в растворе NaCl он был почти постоянным в течение 60 мин.

Эволюция спектров EIS в зависимости от времени выдержки образцов в растворах NaCl и MEM представлена на рис. 3.21 и 3.22 соответственно. Эквивалентные электрические схемы (ЭЭС) были использованы для моделирования экспериментальных данных импедансных спектров. Расчетные параметры элементов ЭЭС представлены в таблицах 3.3 и 3.4. Погрешность для расчетных значений основных параметров (*CPE* и R) эквивалентных электрических схем не превышала 5 %.

В этом исследовании использовался элемент постоянного сдвига фаз (*CPE*) в эквивалентной электрической схеме вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы [24,87,275,280]. Импеданс *CPE* рассчитан в соответствии с уравнением (2.68). Спектры импеданса образцов в растворах NaCl и MEM описываются представленными на рисунках 3.21в, 3.22в эквивалентными электрическими схемами с высокой точностью ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Коэффициент *СРЕ*, *Q*, при значениях *n* близких к 1 является аналогом электрической емкости [401]. Емкость зависит от толщины оксидной пленки, следовательно, увеличение толщины данного слоя приводит к снижению значения *Q* [402]. Изменение *Q* можно использовать для оценки размерных параметров коррозионной пленки при выдержке в растворе [279,351,403]. В то же время изменение второго параметра *СРЕ* – *n* может сильно влиять на точность вычисления толщины оксидного слоя. Поэтому необходимо оценивать эффективную емкость (*C*) по параметрам *СРЕ* (*Q*, *n*). Этот расчет был предложен Brug и др. [404], Hsu и Mansfeld [405], Hirschorn и др. [406] и применялся многими исследовательскими группами [406–410]. В данной работе для расчета эффективной емкости слоев продуктов коррозии применяли формулу (3.4), предложенную Brug и Hirschorn [404,406]. Это уравнение можно использовать в случае нормального распределения временных констант [411]:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} (R_f^{\frac{1-n}{n}}), \tag{3.4}$$

где C – емкость пленки продуктов коррозии (Φ/cm^2), R_f – сопротивление пленки.

Импедансные спектры (рис. 3.21 а, б) фиксируют наличие одной временной константы, которая соответствует частично защищающей оксидно-гидроксидной коррозионной пленке на поверхности сплава магния в растворе NaCl. Изменения во времени, обусловленные морфологией и неоднородностями свойств поверхностных слоев, образующихся при выдержке образцов в растворах MEM и NaCl, показаны на графиках зависимости фазового угла θ от частоты (рис. 3.216 и 3.226).

Для образца в растворе NaCl небольшое изменение во времени максимума фазового угла связано с длительными процессами образования и разрушения поверхностной пленки. ЭЭС, используемая для моделирования EIS-данных (рис. 3.21в), состоит из $R_{\rm s}$ (сопротивление электролита) и параллельно соединенных элемента постоянного сдвига фаз CPE_1 и сопротивления R_1 , опи-

сывающих емкостное и резистивное поведение коррозионного слоя соответственно. На спектрах для образца сплава MA8 в MEM (рис. 3.226) присутству-

ют две временные константы и на



Рис. 3.20. Изменение электродного потенциала для образцов из сплава МА8 в МЕМ и в 0,83% растворе NaCl в течение 60 мин



Рис. 3.21. Изменение EIS-спектров (диаграммы Найквиста (a) и Боде (б)) в течение выдержки образца из магниевого сплава MA8 в 0,83% растворе NaCl. Здесь и на рис. 3.22 символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (в). Стрелки на рисунке (а) показывают следующий по времени спектр. Расчетные параметры представлены в табл. 3.3

низких частотах появляются первые признаки третьей константы. Это означает, что дополнительный плотный слой продуктов коррозии формируется поверх пленки Mg(OH)₂, что снижает процесс деградации магниевого сплава в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl. Появление третьей временной константы на низких частотах может являться свидетельством протекания коррозионных процессов на поверхности сплава, приводящих к его растворению [412,413]. В исследовании [317] была установлена двухслойная структура коррозионной пленки, образующейся в среде DMEM. Поэтому для сплава магния MA8 в MEM использовалась ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух R-CPE-цепочек (рис. 3.22в) [40,81,280,294,352,363,414–419]. Элементы ЭЭС для сплава MA8 в MEM (рис. 3.22в) включают R_s (сопротивление электролита); элемент постоянного сдвига фаз CPE_1 , параллельно соединенный с сопротивлением R_1 (представляющие емкостной и резистивный параметры внешнего коррозионного слоя); CPE_2 , параллельно



Рис. 3.22. Изменение EIS-спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в течение выдержки образца из магниевого сплава МА8 в среде МЕМ. Расчетные параметры представлены в табл. 3.4

соединенный с сопротивлением R_2 (отвечающие за емкостную и резистивную составляющие внутреннего коррозионного слоя).

Изменение расчетных параметров *C* и *R* в ходе выдержки образцов (табл. 3.3, 3.4) в растворах NaCl и MEM представлено на рис. 3.23. Для образца в растворе NaCl после первых нескольких часов были установлены тенденции снижения емкости C_1 (емкость пленки продуктов коррозии) и роста R_1 . Параметр *n* изменяется в диапазоне от 0,8 до 0,9, что свидетельствует о высоком уровне гомогенности оксидной пленки. Изменение этих параметров указывает на образование частично защищающей пленки продукта коррозии Mg(OH),.

Тенденция снижения емкости внешнего (C_1) и внутреннего (C_2) коррозионных слоев для образца в МЕМ в течение 54 ч выдержки обусловлена увеличением толщины указанных слоев, состоящих из продуктов коррозии (рис. 3.23 б, в). Неоднородность исследуемой поверхности описывается параметром *n*, значение которого меньше 1 (табл. 3.3, 3.4). Следует отметить, что экспоненциальные коэффициенты *СРЕ* для образцов в растворах NaCl и MEM (табл. 3.3, 3.4) не изменились в достаточной степени, чтобы внести суще-

Таблица 3.3

Время	CPE ₁			0 +/2	
выдержки, ч	$Q_1, CM \cdot CM^{-2} \cdot C^n$	n	R₁ OM·CM²	C ₁ , Φ/CM ²	
1	1,1·10 ⁻⁵	0,91	1,9·10 ³	7,5·10 ⁻⁶	
3	2,7.10-5	0,83	1,9·10 ³	1,4·10⁻⁵	
5	5,3·10 ⁻⁵	0,76	2,9·10 ³	2,9·10 ^{–₅}	
7	5,2·10 ⁻⁵	0,81	2,3·10 ³	3,2·10⁻⁵	
9	5,5·10 ⁻⁵	0,82	2,6·10 ³	3,6.10-5	
11	4,4.10-5	0,85	3,8·10 ³	3,2·10⁻⁵	
13	3,9·10⁻⁵	0,84	4,2·10 ³	2,8·10 ⁻⁵	
16	3,5·10⁻⁵	0,85	4,5·10 ³	2,5·10⁻⁵	
18	3,2·10⁻⁵	0,85	4,5·10 ³	2,3·10 ⁻⁵	
21	3,3 ⋅ 10 ⁻⁵	0,84	2,5·10 ³	2,0.10-5	
24	3,0.10-5	0,85	3,2·10 ³	1,9·10⁻⁵	
26	2,7·10 ⁻⁵	0,85	3,3·10 ³	1,8·10⁻⁵	
28	2,5 · 10⁻⁵	0,85	4,1·10 ³	1,7·10⁻⁵	
30	2,4.10-5	0,85	4,3·10 ³	1,6·10⁻⁵	
32	2,3.10-5	0,85	3,8·10 ³	1,5·10⁻⁵	
34	2,2·10 ⁻⁵	0,85	4,2·10 ³	1,4·10 ^{–₅}	
36	2,2·10 ⁻⁵	0,85	4,4·10 ³	1,4·10 ^{–₅}	
39	2,1.10-5	0,85	4,5·10 ³	1,3·10⁻⁵	
46	2,1·10⁻⁵	0,84	2,9·10 ³	1,2·10⁻⁵	
48	1,9·10⁻⁵	0,85	4,1·10 ³	1,2·10⁻⁵	
50	1,8·10⁻⁵	0,86	5,7·10 ³	1,2·10⁻⁵	
53	1,7·10⁻⁵	0,86	7,7·10 ³	1,2·10⁻⁵	
55	1,8·10⁻⁵	0,85	4,1·10 ³	1,1·10⁻⁵	
57	1,8·10⁻⁵	0,85	3,8·10 ³	1,1·10⁻⁵	
59	1,7·10⁻⁵	0,86	4,1·10 ³	1,1·10⁻⁵	
61	1,7.10⁻⁵	0,86	4,4·10 ³	1,1.10⁻⁵	
64	1,6·10⁻⁵	0,86	4,7·10 ³	1,0.10-5	
69	1,6·10⁻⁵	0,86	3,8·10 ³	1,0.10-5	
71	1,6·10⁻⁵	0,86	4,0·10 ³	1,0.10-5	
74	1,5·10⁻⁵	0,86	5,6·10 ³	1,0·10⁻⁵	

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния MA8 в течение 74 ч выдержки в растворе NaCl

Таблица 3.4

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов, изготовленных из сплава магния MA8, в течение 74 ч выдержки в среде MEM

Время вы- держки, ч	CPE ₁		P	C	CPE ₂		D	C
	Q ₁ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n	OM·CM ²	Ф/см ²	Q₂, См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n	М ₂ , Ом∙см²	Ф/см ²
1	3,9·10 ⁻⁶	0,85	0,3·10 ³	1,2·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁵	0,72	4,1·10 ³	1,6·10⁻⁵
3	3,7.10-6	0,77	0,6·10 ³	6,0·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻⁵	0,73	7,3·10 ³	1,3·10⁻⁵
5	2,5.10-6	0,78	0,8·10 ³	4,3·10 ⁻⁷	2,4.10-5	0,74	9,8·10 ³	1,4.10-5
7	2,1.10-6	0,78	1,0·10 ³	3,7·10 ⁻⁷	2,1.10-5	0,76	1,2.10⁴	1,4.10-5
9	2,9·10 ⁻⁶	0,76	0,9·10 ³	4,4.10-7	2,0·10 ⁻⁵	0,80	8,8·10 ³	1,3·10 ⁻⁵
11	1,6·10 ⁻⁶	0,79	1,2·10 ³	3,0.10-7	1,9·10 ⁻⁵	0,78	1,5.10⁴	1,3·10⁻⁵
13	1,6.10-6	0,78	1,4·10 ³	2,9·10 ⁻⁷	1,7.10-5	0,80	1,7.10⁴	1,2.10-5
16	1,4.10-6	0,79	1,3·10 ³	2,6.10-7	1,7.10-5	0,80	1,4.104	1,2.10-5
18	1,4.10-6	0,78	1,2·10³	2,3·10 ⁻⁷	1,4.10-5	0,83	1,9.10⁴	1,1.10-5
20	1,2·10 ⁻⁶	0,78	1,4·10 ³	2,0·10 ⁻⁷	1,3.10-5	0,83	2,1.104	1,0.10-5
22	1,2.10-6	0,78	1,5·10³	2,0.10-7	1,2.10-5	0,83	2,8.104	9,6·10 ⁻⁶
24	1,1.10-6	0,78	1,6·10 ³	1,8·10 ⁻⁷	1,2.10-5	0,80	2,8.104	9,1·10 ⁻⁶
27	9,9.10-7	0,79	1,7·10 ³	1,8·10 ⁻⁷	1,2.10-5	0,79	3,1.10⁴	9,2·10 ⁻⁶
33	8,6·10 ⁻⁷	0,79	1,8·10³	1,5·10 ⁻⁷	1,1.10-5	0,79	3,1.10⁴	8,3·10 ⁻⁶
40	7,3·10 ⁻⁷	0,80	1,9·10 ³	1,4·10 ⁻⁷	1,0.10-5	0,80	3,2·10⁴	7,5·10 ⁻⁶
47	6,0·10 ⁻⁷	0,80	2,1·10 ³	1,1·10 ⁻⁷	9,6·10 ⁻⁶	0,81	3,3.10⁴	7,3·10 ⁻⁶
49	5,0·10 ⁻⁷	0,81	2,3·10 ³	1,0·10 ⁻⁷	9,9·10 ⁻⁶	0,78	3,7.104	7,5·10 ⁻⁶
51	4,8·10 ⁻⁷	0,82	2,6·10 ³	1,1·10 ⁻⁷	9,8·10 ⁻⁶	0,77	4,6.104	7,7.10-6
54	5,3·10 ⁻⁷	0,80	3,3·10³	1,1·10 ⁻⁷	8,4·10 ⁻⁶	0,80	6,6·10 ⁴	7,2·10 ⁻⁶
56	5,7·10 ⁻⁷	0,80	3,0·10 ³	1,2·10 ⁻⁷	1,1.10-5	0,75	3,3.10⁴	7,8·10 ⁻⁶
58	2,0.10-6	0,73	1,6·10 ³	2,4.10-7	1,5·10⁻⁵	0,74	1,1.10⁴	7,9·10 ⁻⁶
60	8,4·10 ⁻⁶	0,67	0,8·10 ³	7,1·10 ⁻⁷	1,9·10⁻⁵	0,79	3,5·10³	9,2·10 ⁻⁶
62	5,3·10 ⁻⁶	0,86	0,2·10 ³	1,7.10-6	3,4.10-5	0,74	1,7·10 ³	1,2·10⁻⁵
65	2,6·10 ⁻⁶	0,98	79	2,2·10 ⁻⁶	4,6.10-5	0,73	1,0·10 ³	1,5·10⁻⁵
67	3,5.10-6	0,98	76	3,0.10-6	4,6·10 ⁻⁵	0,74	0,8·10 ³	1,5·10⁻⁵
69	3,3.10-6	0,99	68	3,0.10-6	4,7·10 ⁻⁵	0,75	0,7·10 ³	1,5·10⁻⁵
71	3,3·10 ⁻⁶	0,98	67	2,8·10 ⁻⁶	4,6·10 ⁻⁵	0,76	0,7·10 ³	1,5·10⁻⁵
74	3,5·10⁻⁵	0,98	63	2,9·10 ⁻⁶	4,5·10⁻⁵	0,76	0,7·10 ³	1,5.10-5

ственную поправку в интерпретацию тенденции изменения толщины покрытия с использованием анализа параметра Q. Значения n параметров CPE_1 и CPE_2 для образца в МЕМ варьируют от 0,8 до 1,0 и от 0,7 до 0,8 соответственно, что говорит о емкостном поведении CPE. Изменения значений C и Q во времени обнаруживают сходную тенденцию их поведения (табл. 3.3, 3.4; рис. 3.23, 3.24). Следовательно, характер изменения C и Q является результатом процесса образования на поверхности образца продуктов коррозии, снижающих скорость деградации материала. Через 54 ч параметры C и Q начинают увеличиваться, что является следствием разрушения коррозионной пленки. Изменение значений сопротивления внешнего и внутреннего слоев R_1 и R_2 (табл. 3.4, рис. 3.23 б, в) во время выдержки образца также подтверждает увеличение защитных свойств поверхности в течение 54 ч и деградацию защитного слоя после 54 ч.

Значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1}\Gamma_{II}$), для образца в MEM (рис. 3.24а) постепенно увеличивается в течение 54 ч с 5,5 · 10³ до 5,8 · 10⁴ Ом · см², а затем существенно снижается до 1,0 · 10³ Ом · см². Это связано с процессами, последовательно протекающими на поверхности образца: с образованием слоя продуктов коррозии (до 54 ч) и его разрушением (через 54 ч). Модуль импеданса для образца в растворе NaCl незначительно изменяется в течение 74 ч. Для данного образца были зафиксированы периоды несущественных роста и спада модуля импеданса с максимальным значением 8,2 · 10³ Ом · см² после 53 ч выдержки. Величина модуля импеданса для образца в MEM выше, чем в растворе NaCl, в течение большей части времени эксперимента (рис. 3.24а).

Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте (рис. 3.24, кривая для MEM), и все рассчитанные параметры ЭЭС (табл. 3.4, рис. 3.23) подчиняются вышеупомянутой тенденции, согласно которой точка 54 ч является временем начала разрушения





Рис. 3.24. Изменение модуля импеданса ($|Z|_{f=0.1 \ Fu}$) (a) и расчетных параметров элементов эквивалентной электрической схемы Q_1 и R_1 (b) (см. табл. 3.3) и Q_1 , Q_2 , R_1 и R_2 (в, г) (см. табл. 3.4) для образцов в течение 74 ч выдержки в двух средах: 6 – 0,83% NaCl, в, г – MEM

пленки. Изображение поверхности образца, полученное во время его выдержки в MEM, подтверждает процесс деградации поверхностной пленки через 54 ч (рис. 3.25).

С целью изучения изменения электродного потенциала сплава магния в растворах NaCl и MEM его значение фиксировали в течение 110 ч выдержки образцов. Для образца в NaCl было зафиксировано несколько периодов роста и снижения потенциала (рис. 3.26), однако в среднем его величина изменялась незначительно, среднее значение составило $(-1,60 \pm 0,03)$ В. Для образца в MEM значение OCP серьезно варьировало во время эксперимента. Как и модуль импеданса (рис. 3.24а), электродный потенциал для сплава в MEM непрерывно увеличивался (до -1,44 В) в течение 54 ч, а затем уменьшался (до -1,95 В) в течение последующих 20 ч. Через 74 ч выдержки образца электродный потенциал снова начал расти. Это свидетельство динамичности процесса формирования и разрушения пленки. Данные периоды роста и деградации коррозионной пленки будут продолжаться до тех пор, пока не будут израсходованы компоненты MEM, особенно это касается таких ионов, как HPO₄²⁻, HCO₃⁻ и Ca²⁺. После этого коррозия Mg будет проходить в соответствии с общей тенденцией его растворения, как в NaCl.

Следует отметить, что, согласно результатам моделирования EIS-данных (табл. 3.3, 3.4), общее сопротивление $(R_1 + R_2)$ пленки, сформированной в MEM, было 69,3 кОм·см², что в 9 раз выше, чем сопротивление поверхностной пленки, образованной в растворе NaCl (7,7 кОм·см² через 53 ч выдержки). Это указывает на более высокие защитные свойства пленки из осажденных продуктов коррозии, сформированной на поверхности спла-



Рис. 3.25. Поверхность образца сплава магния МА8 после 40 ч (а) и 64 ч (б) выдержки образца в среде МЕМ, подтверждающие деградацию поверхностной пленки, реализующуюся между этими двумя временными точками



Рис. 3.26. Изменение электродного потенциала во время выдержки образцов из сплава MA8 в среде MEM и 0,83% растворе NaCl

ва магния MA8 в среде MEM. Такое поведение объясняется постепенным ростом слоя магнийзамещенного гидроксиапатита, частично защищающего магниевый сплав от коррозионного разрушения. Полученные результаты аналогичны данным, представленным в работе [321].

3.3.2 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на сплаве MA8 в MEM

После 30 сут выдержки в коррозионных растворах образцы были извлечены, промыты деионизированной водой и высушены на воздухе. Для изучения состава слоев поверхностной пленки и специфичных продуктов коррозии, образующихся в ре-

зультате пребывания магниевого сплава в среде MEM, в данной работе использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [314].

Спектры комбинационного рассеяния и изображения поверхности получены на конфокальном микрорамановском спектрометре Alpha 500 (WITec, Ульм, Германия) и обработаны с помощью программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры КР записаны на площади 250×250 мкм в интервале от 300 до 4000 см⁻¹, с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для получения изображения поверхности образца использовали объектив $10 \times$ (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия) с числовой апертурой 0,25 и рабочим расстоянием 9,3 мм. Полученная карта данных содержала 250×250 спектров КР. Время интегрирования, использованное для получения спектра, равно 0,5 с. В данной работе представлен усредненный по исследуемой области поверхности спектр комбинационного рассеяния. Вычитание фона, коррекция базовой линии и моделирование пиков для полученных спектров выполнены с помощью программного обеспечения Origin.

Спектры КР были записаны на участке, отмеченном на рис. 3.27а рамкой. Полученный усредненный спектр приведен на рис. 3.27б. Отчетливые пики при 417 и 3788 см-1 представлены валентными колебаниями связи (О–Н) в Mg(OH), [420]. В спектре зафиксирована широкая полоса в диапазоне волновых чисел 3500-2800 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям гидроксильной (--ОН) группы (максимум при 3085 см⁻¹) [421-423]. Полосы комбинационного рассеяния, обнаруженные при 405 см⁻¹ (изгибные колебания v₂), 594 см⁻¹ (внеплоскостные (поперечные) изгибные колебания v_4) и 1084 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания v₂), могут быть отнесены к колебаниям НРО²⁻ и РО³⁻ функциональных групп [424]. Выраженная полоса около 960 см $^{-1}$ соответствует симметричным валентным колебаниям v₁ связи (Р-О) функциональной группы НРО, 2- и подтверждает образование гидроксиапатита после 30 сут выдержки в среде МЕМ. Это связано с симметричным валентным колебанием (v_1) группы PO₄³⁻ апатитовой фазы [424-426].

Пик в диапазоне спектра 900– 1100 см⁻¹ может быть связан с не-



Рис. 3.27. Исследуемая область (а) и полученный усредненный спектр комбинационного рассеяния (б) для образца сплава магния МА8 после 30 сут выдержки в МЕМ

сколькими валентными колебаниями связей С–С и С–N, v (С–C) и v (С–N). Полоса при 1135 см⁻¹ может быть отнесена к NH₃⁺, при 1242 см⁻¹ – к торсионным колебаниям группы CH₂, τ CH₂, полосы в области 1300–1375 см⁻¹ – к деформационным колебаниям групп CH, δ CH [427], полоса при 1476 см⁻¹ – к валентным колебаниям связи С–N [427].

Благодаря присутствию в МЕМ таких аминокислот, как глутамин, который имеет дополнительную незаряженную аминогруппу и очень чувствителен в области 1500– 1800 см⁻¹, спектр комбинационного рассеяния имеет широкую полосу, где наблюдается наложение колебаний v СОО⁻, δ NH₃⁺, v С=О и δ NH₂ [428–430]. Изгибные колебания группы NH+ зафиксированы при ~1640 см⁻¹, валентные колебания СОО⁻ – при ~1600 см⁻¹ [428–430], а полоса при 1705 см⁻¹ может соответствовать v С=О [421,423,431].

Для изучения морфологии слоя продуктов коррозии, а также распределения элементов в сформированных поверхностных слоях использован сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO 40. Для этого после 30-дневной выдержки в МЕМ на одном из образцов был подготовлен поперечный шлиф с помощью системы Tegramin-25 по методике, указанной в разделе 2.5. Образцы закрепляли акриловой смолой ViaFix. СЭМ-изображения поперечного сечения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ. Распределение элементов по поперечному сечению установлено с помощью ЭДС-приставки с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80.

Анализ СЭМ–ЭДС-карт (рис. 3.28) свидетельствует о двухслойной структуре пленки продуктов коррозии, образованных в среде МЕМ. Элементный состав внутреннего подслоя представлен преимущественно Mg и O, а внешнего – P, Ca, C и O (рис. 3.28). Толщина слоя продуктов коррозии составила 15–25 мкм.

Результаты спектров комбинационного рассеяния (рис. 3.27) и СЭМ–ЭДС-карт (рис. 3.28) показывают, что соединения MgO/Mg(OH), образуют внутренний подслой про-



Рис. 3.28. СЭМ-изображение и распределение элементов по поперечному сечению образца из сплава магния МА8 со слоем продуктов коррозии после 30 дней выдержки в среде МЕМ: СЭМ- (а) и СЭМ– ЭДС-изображения (б), а также карты распределения элементов Mg, O, C, Ca, P

дуктов коррозии, сформированных в МЕМ, а соединения общего состава Ca_x(H_yPO_{4)z} – внешний слой. По данным комбинационного рассеяния, гидроксиапатит (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) может образоваться также во внешнем слое. Образование гидроксиапатита или гидроксиапатитоподобного продукта (магнийзамещенного гидроксиапатита) в качестве одного из продуктов коррозии в условиях, близких к условиям в данной работе, было подтверждено различными методами в нескольких статьях [166,317,319,322,377,383,432,433]. Внешний слой также содержит адсорбированные органические вещества и, вероятно, MgCO₃, что подтверждается наличием соответствующих функциональных групп (CH₂, CN, CO, NH₂) (рис. 3.27б) и высокой концентрацией углерода (рис. 3.28). Согласно СЭМ–ЭДС-анализу (рис. 3.28б), граница раздела между внутренним и внешним слоями содержит церий. Это связано с растворением магниевой матрицы и интерметаллических фаз, содержащих Се, например Mg₉Ce [131].

3.3.3 Механизм коррозии сплава МА8 в среде МЕМ

Для изучения механизма формирования пленки продуктов коррозии на магниевом сплаве MA8 в MEM были выполнены поперечные сечения образцов после 8, 24, 40 и 64 ч выдержки в соответствии с изменениями в поведении образца во времени, зафиксированными методами ОСР и EIS (рис. 3.22–3.24, 3.26). Согласно данным результатам, в течение первых 54 ч образуется поверхностный слой, и после этого происходит его разрушение. Для изучения стадий развития пленки были построены СЭМ–ЭДС-карты распределения элементов в сформированном поверхностном слое (рис. 3.29). Результаты исследования позволили выявить три стадии эволюции слоя продуктов коррозии: активация поверхности / рост пленки, ее частичная деградация, формирование внешнего углеродсодержащего слоя.

На основе экспериментальных результатов представлена схематическая иллюстрация возможного механизма коррозии магниевого сплава в МЕМ (рис. 3.30). При выдержке образца в МЕМ в течение 40 ч (рис. 3.29 а–в) образуется тонкая пленка, состоящая в основном из Са-, Р-, О-содержащих соединений (рис. 3.29, в1–в3). Это первая стадия процесса коррозии образцов в МЕМ.

Первую стадию коррозии (рис. 3.30a) характеризуют возможные химические реакции (3.5–3.8), а также катодная (2.46) и анодная (2.4) реакции, реакции формирования гидроксида магния (2.21) и гидроксиапатита (3.3) как одного из составляющих Са–Р-слоя:

$$\begin{array}{c} 3Ca^{2^{+}} + 2PO_{4}^{3^{-}} \rightarrow Ca_{3}(PO_{4})_{2} \\ Ca^{2^{+}} + 2H_{2}PO_{4}^{-} + H_{2}O \rightarrow Ca(H_{2}PO_{4})_{2} \cdot H_{2}O \\ 8Ca^{2^{+}} + 6H_{2}PO_{4}^{-} + 5H_{2}O \rightarrow Ca_{8}H_{2}(PO_{4})_{6} \cdot 5H_{2}O \\ Ca^{2^{+}} + HPO_{4}^{2^{-}} + 2H_{2}O \rightarrow CaHPO_{4}^{-}2H_{2}O \end{array} \right\}$$
(\$\$\phi\$OpmupoBahue Ca-P-c.109\$) (3.6)
(3.7)
(3.8)

По результатам раздела 3.2.1 данной работы, значения локального pH, измеряемые над поверхностью магниевого сплава MA8 в течение 70 ч выдержки в MEM, находились в диапазоне 7,5–8,5. Было сделано предположение, что образование защитного слоя из магнийзамещенного гидроксиапатита стабилизирует значения pH MEM около 8,0 и ингибирует коррозию магния. Для корреляции возможных реакций, протекающих на поверхности сплава Mg в MEM, со значениями локального pH, представленными в разделе 3.2.1, была построена диаграмма с использованием программы Hydra/Medusa® (https://www. kth.se/che/medusa/) [391, 434] (рис. 3.31). Полученная диаграмма показывает значения ло-



Рис. 3.29. СЭМ-изображения поперечного сечения образцов после 8 ч (а), 24 (б), 40 (в) и 64 ч (г) выдержки в среде МЕМ. ЭДС-карты распределения элементов О (в1), Са (в2), Р (в3), Мд (г1), О (г2), Са (г3), Р (г4) в слое продуктов коррозии после 40 (в1–в3) и 64 ч (г1–г4) соответственно выдержки образца в МЕМ

гарифма концентрации ионов и соединений как функции от pH для исследуемой системы. Анализ результатов свидетельствует, что из представленного списка соединений, сформированных по реакциям (3.3, 3.5–3.8), только гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ является основным компонентом, вносящим вклад в формирование Ca–P-слоя. Помимо гидроксиапатита, другими включениями, стабильными в диапазоне pH 7–9 (диапазон значений выбран на основании данных метода SIET) и, следовательно, имеющими возможность вхождения в состав поверхностной пленки, являются $CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$, и $CaCO_3$, образованные согласно (3.9–3.11). Таким образом, наиболее вероятными реакциями, протекающими на поверхности сплава магния в среде MEM при измеренных значениях pH, являются (3.3, 3.9–3.11).

$$Mg^{2+} + 2HCO_{3}^{-} \rightarrow MgCO_{3} + CO_{2} + H_{2}O, \qquad (3.9)$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O, \qquad (3.10)$$

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_{3}^{-} \rightarrow CaMg(CO_{3})_{2} + 2CO_{2} + 2H_{2}O.$$
 (3.11)

Неорганические ионы и их концентрации, используемые для построения диаграммы (рис. 3.31), соответствовали среде МЕМ. Следует отметить, что в процессе выдержки сплава магния в МЕМ концентрация ионов Mg²⁺ увеличивается, особенно вблизи поверхности образца, что приводит к смещению равновесия, и образование Mg(OH)₂ (реакция (2.21)) происходит при более низком pH, чем указано на рис. 3.31. Результат, полученный с помощью программы Hydra/Medusa®, подтверждает термодинамическую вероятность образования гидроксиапатита в составе продуктов коррозии.

В ходе выдержки образца в МЕМ кальций-фосфатный слой начинает расти и растрескиваться и агрессивная среда проникает к сплаву магния. Это приводит к разрушению материала, появлению участков, заполненных гидроксидом магния (рис. 3.29 г, г1–г4), образованным в соответствии с реакцией (2.21). Это вторая стадия процесса коррозии (рис. 3.30б).
Общая толщина слоя продуктов коррозии увеличивается вследствие интенсивной коррозии, протекающей под Са-Р-слоем, и образуется внутренний подслой Mg(OH), (рис. 3.28а, 3.29г). В то же время разрушение пленки после 54 ч выдержки может быть результатом протекания локального процесса нитевидной коррозии, который не влияет на общее коррозионное поведение образца. Вероятно, первая и вторая стадии коррозионного процесса, а именно образование внешнего Са-Р-слоя и внутреннего подслоя, состоящего из Mg(OH), могут происходить одновременно. Более того, согласно диаграмме на рис. 3.31 и результатам раздела 3.2 данной работы, Mg(OH), не является основным продуктом коррозии. Таким образом, коррозионный слой, обедненный магнием и насыщенный кислородом (рис. 3.29, г1–г4), может состоять из гидроксиапатита (кальций-фосфатный слой).

Сравнительный анализ слоя продуктов коррозии после 30 сут (рис. 3.28а) и после 64 ч выдержки в МЕМ (рис. 3.29г) показал, что при длительном пребывании образца в коррозионной среде толщина внешнего слоя увеличивается за счет образования на поверхности Са-Р-соединений и сорбции органических веществ (например, глутамина – $C_5 H_{10} N_2 O_3$, аргинина – $C_6 H_{14} N_4 O_5$ и т.д.), а также благодаря формированию MgCO₂. Формирование С-содержащих соединений подтверждает наличие углерода в самом верхнем слое пленки (рис. 3.28б). Схема сформированного на поверхности магниевого сплава слоя продуктов коррозии представлена на рис. 3.30в (третья стадия коррозии магниевого сплава в МЕМ).

Рис. 3.31. Значения логарифма концентрации неорганических компонентов MEM и их производных как функции от pH. Символ (с) означает кристаллическую структуру вещества. В таблице над рисунком представлены концентрации ионов в MEM



Рис. 3.30. Схематическое изображение возможного механизма коррозии сплава магния МА8 в МЕМ. Установлены три стадии эволюции слоя продуктов коррозии: а – активация поверхности / рост пленки, б – частичная деградация пленки, в – формирование внешнего углеродсодержащего слоя



Следует отметить, что в зависимости от состояния поверхности сплава магния и среды последовательность стадий, предложенная на рис. 3.30, может измениться.

Таким образом, детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния MA8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в 0,83% растворе NaCl показал более высокие защитные свойства продуктов коррозии на поверхности сплава в MEM по сравнению с продуктами, образовавшимися в 0,83% растворе NaCl. Плотность тока коррозии (после 1 ч выдержки образца) была в два раза ниже для образца в MEM, чем для образца в растворе NaCl.

Предложен возможный механизм коррозии сплава магния MA8 в среде MEM, включающий три стадии эволюции состава продуктов коррозии. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образованными на поверхности магниевого сплава в среде MEM.

3.4 Анализ коррозионного поведения биорезорбируемого сплава Mg-0,8Са в физиологических растворах

В современном мире общая тенденция к повышению уровня жизни способствует, в частности, расширению области исследования материалов и разработке технологий биомедицинского назначения, направленных на создание новых методов и средств восстановления здоровья при минимизации различного рода вмешательств и побочного действия. К примеру, проблема применяемых на сегодняшний день хирургических имплантатов состоит в отсутствии способности к биодеградации широко используемых изделий из нержавеющих сталей, титановых сплавов, керамики, полимерных материалов и т.д. [435–437]. Эти постоянные имплантаты остаются у пациента на протяжении всей его жизни, а в некоторых случаях требуют удаления, т.е. необходимости повторного хирургического вмешательства [307,438–441].

Возрастание интереса к биорезорбируемым металлическим материалам, в особенности магнию и его сплавам, обусловлено совокупностью их свойств. Модуль упругости и предел текучести при сжатии магния идентичны механическим свойствам натуральной кости [442]. В свою очередь, наличие в организме человека магния как естественного элемента делает процесс биодеградации этого материала относительно безвредным [11,442,443]. Тем не менее, как было сказано ранее, биорезорбируемые материалы на основе магния имеют достаточно высокую электрохимическую активность в организме человека, что может привести к быстрой потере механической целостности имплантата. Также магний чувствителен к локальной и неоднородной деградации, что приводит к ухудшению прочностных характеристик [49]. Таким образом, существует необходимость создания и изучения новых магниевых материалов биомедицинского назначения. Для обеспечения равномерного протекания коррозионных процессов и повышения биосовместимости магния могут применяться различные методы модификации материала, в том числе формирование защитных покрытий и легирование различными элементами [146,169,444–448].

Среди многообразия сплавов магния наибольший интерес для применения в качестве биорезорбируемых имплантатов представляют сплавы системы Mg–Ca [449]. Сплавы этой системы проявляют хорошую биосовместимость, не обладают токсичностью, поскольку кальций, как и магний, является естественным элементом в организме человека, что дает ему неоспоримое преимущество перед другими легирующими элементами [450–454]. В работе [450] авторы изучили деградацию сплава Mg–0,8Ca в организме кроликов и уста-

новили хорошую переносимость этого материала в течение 6 мес. эксперимента. В [451] хорошая биосовместимость сплавов Mg-Са была выявлена с помощью тестов in vitro и in vivo в результате оценки цитотоксичности и имплантации материала в диафизы бедренных костей кроликов. Авторы работы [452] изучали влияние сплавов Mg-Ca на функцию дендритных клеток и обнаружили превосходную биосовместимость разлагаемого материала. Прекрасная биосовместимость и биологическая активность сплава Mg-0,8Ca, которые способствуют прикреплению клеточных линий человека к имплантату и процессу заживления кости, были отмечены в [454]. Высокая склонность к деградации, антибактериальные свойства, биосовместимость и остеогенная активность трех сплавов Mg-Ca, перпективных для ортопедических имплантатов, установлены в работе [453]. Доказано, что бинарные по составу Mg-Ca-имплантаты обладают такими свойствами, как остеокондуктивность, обеспечивают хорошую клеточную адгезию и стимуляцию роста клеток на поверхности материала [455]. Авторы работы [454] отметили, что сплавы Мд-Са перспективны для применения в качестве ортопедических имплантатов. Кальций является важным элементом, он образует гидроксиапатит, отвечающий за жесткость и стабильность кости. В процессе деградации совместное высвобождение ионов магния и кальция благотворно влияет на процесс заживления и регенерации кости [451].

Однако спорным на сегодняшний день вопросом является оптимальная для достижения комплекса наилучших механических и электрохимических свойств концентрация кальция в сплавах. Различные научные группы [451,456–460] при изучении свойств сплавов Mg-хСа в широком диапазоне концентраций кальция (х = 0-16,2 масс.%) выявили значительное снижение коррозионной стойкости материала с увеличением количества кальция. В работе [461] в среде, моделирующей биологические жидкости (SBF), коррозионное разрушение сплава Mg-0,8Ca со временем замедлялось за счет равномерно растущего слоя продуктов коррозии, в то время как образец сплава Mg-1,8Ca подвергался более интенсивному разрушению, что может негативно сказаться на процессе заживления. Учитывая указанные выше исследования, можно сделать вывод, что наилучшая коррозионная стойкость обеспечивается при концентрации кальция до 1 масс. %. В работе [31] показано, что при массовой концентрации кальция 1-3 масс.% начинают снижаться предел прочности и относительное удлинение сплава при растяжении. Сделан вывод, что при высокой концентрации Са механические свойства материала не обеспечивают необходимый ресурс для его работы в качестве имплантата. Это позволяет считать, что среди других магниево-кальциевых сплавов Мg-0,8Са обладает наиболее оптимальными механическими характеристиками, а также хорошими электрохимическими свойствами, что повышает актуальность его дальнейшего и более детального изучения.

Авторы работы [32] сравнили коррозионную активность сплава Mg–0,8Са и технически чистого магния в различных растворах *in vitro* и установили, что сходство коррозионного поведения материалов в SBF и MEM зависит от образующихся продуктов коррозии, формирование которых контролируется неорганическими компонентами электролита. Более того, помимо испытаний *in vitro* были проведены тесты в условиях *in vivo*, подтвердившие не только высокую биосовместимость, но и удовлетворительный уровень механических и коррозионных свойств сплава Mg–0,8Ca [450,462–464].

К сожалению, не во всех упомянутых работах приводится скорость коррозии, измеренная по потере массы исследуемого магниевого сплава. Некоторые из них показывают только скорость, рассчитанную на основе измерений потенциодинамической поляризации. Тем не менее особый интерес вызывает определение стационарного значения скорости коррозии (оцененного по потере массы образца) и сравнение полученной величины с действительной скоростью деградации высокочистого магния в концентрированном растворе хлорида натрия (0,3 мм/год) [465]. Например, скорость коррозии, установленная в испытаниях на потерю массы для различных сплавов Mg в среде для культивирования клеток, была значительно выше, чем действительная скорость разрушения: для чистого магния скорость деградации после выдержки в МЕМ в течение 24 ч была равна 1,8 мм/год [457]. Авторы работы [466] произвели высококоррозионностойкий Mg путем микролегирования кальцием. Полученные сплавы Mg–Са демонстрируют более низкую скорость коррозии (~0,1 мм/год) при выдержке в 3,5% растворе NaCl, в сравнении с действительной скоростью деградации высокочистого магния. Некоторые из вышеупомянутых исследований представляют скорость коррозии в различных единицах измерения. Для объективного сравнения этих величин мы используем размерность мм/год.

Приведенные выше исследования направлены в основном на изучение электрохимических свойств сплава на макроуровне при помощи методов, отражающих совокупность протекающих на исследуемой поверхности процессов (волюмометрия – измерение объема выделившегося водорода, электрохимическая импедансная спектроскопия, потенциодинамическая поляризация и т.д.). Для более точного понимания процессов биодеградации сплава Mg–0,8Ca необходимо исследование локальных зон, детально отображающих структуру материала. Это позволит идентифицировать очаги и последовательность формирования коррозионных разрушений, а также выявить зоны наиболее высокой электрохимической активности.

Как было показано выше, для локального *in situ* исследования процессов биодеградации на границе раздела электрод/электролит активно используются локальные электрохимические методы [38–45]. Наиболее детально процесс разрушения металлов и их сплавов может быть изучен при одновременном проведении SVET- и SIET-измерений.

При помощи локальных методов, в частности SVET/SIET, были проведены исследования электрохимического поведения соединения Mg₂Ca в составе гальванической пары с чистым магнием в растворе Хэнкса [467]. Однако в данном эксперименте были смоделированы только условия, возникающие при исследовании границы раздела интерметаллидная фаза / металлическая матрица, а также не было исследовано поведение материала в других растворах, имитирующих физиологические условия (например, неорганический и органический состав плазмы крови человека).

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на установление с помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических методов в условиях *in vitro* влияния состава и характера гетерогенности биорезорбируемого кальцийсодержащего сплава магния (Mg–0,8Ca) на коррозионную активность материала; изучение характера и особенностей электрохимических процессов, протекающих на поверхности сплава.

Учитывая последние успехи в развитии методов исследования коррозионных свойств электрохимически активных материалов, очень важно показать все возможности локальных методов SVET/SIET. Изучение влияния микроструктуры на коррозионное поведение материалов в различных агрессивных растворах является одним из ключевых моментов, предваряющих разработку способов защиты материалов от деградации. Результаты этого исследования показывают, что локальные методы могут быть эффективным инструментом получения необходимой информации.

Суть данного исследования основана на определении локальными электрохимическими методами влияния микроструктуры сплава Mg-0,8Ca на его коррозионное поведение *in vitro*. В качестве сред для проведения электрохимических испытаний использованы растворы NaCl (0,3 и 0,9 масс.%) и жидкость для культивирования клеток млекопитающих, MEM.

Характеристика микроструктуры сплава

Исследования микроструктуры сплава Mg–0,8Са проводили при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Морфология кальцийсодержащего сплава магния и распределение элементов по площади поверхности образца до и после выдержки материала в агрессивной среде были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80.

Оптические изображения образца (рис. 3.32) свидетельствуют о наличии вытянутых зерен, образующихся в процессе прокатки. Установлено [298,468–470], что в результате интеграции кальция в чистый магний размер зерна уменьшается, а вдоль границ зерен образуется интерметаллидное соединение – фаза Mg₂Ca. Данная вторичная фаза распределена не только по границам зерен, но также концентрируется в пределах магниевой матрицы в виде небольших вкраплений. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения



Рис. 3.32. Оптическое и СЭМ-изображения микроструктуры сплава Mg–0,8Ca и распределение элементов (Mg+Ca, Mg, Ca) по поверхности образца

элементов по поверхности образца подтверждают присутствие кальция на границах зерен и в составе вкраплений (рис. 3.32). Более низкая концентрация магния в соответствующих областях (темные участки на рис. 3.32), в сравнении с матрицей α-магния, говорит о наличии кальция в интерметаллидной фазе.

3.4.1 Локальный электрохимический анализ коррозии сплава Mg–0,8Ca

Для испытаний SVET/SIET были механически подготовлены образцы сплава Mg–0,8Са размером $4 \times 1 \times 4$ мм. С целью обеспечения наилучшей адгезии полимерного материала к исследуемому сплаву образцы были запрессованы в эпоксидную смолу повышенной твердости с минеральными наполнителями EPO moulding compound (Metkon Instruments Ltd., Турция) с помощью гидравлического пресса Metapress-M mounting press (Metkon Instruments Ltd., Турция). Внутренний диаметр формы для запрессовки составил 25 мм, что недостаточно для проведения исследований локальными сканирующими методами с точки зрения расположения исследуемого образца на подвижной в плоскости *x*–*y* платформе. По этой причине образцы, полученные горячей запрессовкой, дополнительно подвергались процедуре холодной заливки эпоксидной смолой ViaFix в форму диаметром 30 мм.

Далее исследуемые образцы были механически обработаны шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000) и отполированы на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25. Этапы полировки включали обработку с помощью абразива для тонкого шлифования MD-Largo и полировальных сукон MD-Mol и MD-Nap на магнитных дисках с использованием алмазных суспензий последовательно 9, 3 и 1 мкм.

Локальные электрохимические SVET/SIET-измерения осуществляли с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США) согласно методике, представленной в разделе 1.2.

Калибровка SIET-электрода проводилась в растворах исследуемых сред (MEM, 0,3 масс.% раствор NaCl) с фиксированным значением pH, в соответствии с уравнением Hернста. Угол наклона Нернста составил (56,0 ± 0,5) мB/pH (NaCl), (57,0 ± 0,6) мB/pH (MEM). Раствор обновляли вручную каждые 0,5 ч с целью пополнения компонентов MEM, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды, равной 2,5 мСм · см⁻¹. Стоит отметить, что значение проводимости раствора NaCl (2,6 мСм · см⁻¹) было сопоставимо с величиной данного параметра для MEM. Перед проведением измерений SVET-система была откалибрована в каждой из используемых сред, принимая во внимание указанные значения проводимости. Во избежание неконтролируемого испарения среды, SVET/SIET-ячейка (4 мл) находилась в контакте с емкостью (500 мл), содержащей исследуемый раствор (NaCl, MEM). Тесты проводили при комнатной температуре [371].

Для установления электрохимической активности сплава Mg–0,8Са в процессе выдержки, а также с целью выявления стадий деградации материала в различных агрессивных средах анализировали изменение интегральных (общих) анодных и катодных токов, рассчитанных по уравнениям (1.9, 1.10). Общие токи ($I_{\text{анод}}$, $I_{\text{катод}}$) были рассчитаны при интегрировании значений плотности тока, установленных методом SVET при сканировании исследуемой области.

Для получения результатов исследований по выбору и отработке режимов сканирования были проведены испытания на образцах с различной площадью изучаемой области – 5, 1 и 0,005 мм². Значение площади 0,005 мм² было достигнуто путем изолирования поверхности образца пчелиным воском. Локальные коррозионные характеристики были определены при заданных значениях числа шагов микроэлектродов в плоскости x-y в определенных временных интервалах. Для образца с областью сканирования, равной 5 мм², общее время сканирования в растворе NaCl составило 38,5 ч, количество шагов (в пределах одного сканирования) – 55 × 55, для образца с областью 1 мм² – 22 ч при количестве шагов 41 × 41, для образца с площадью 0,005 мм² – 2 ч при количестве шагов 35 × 10. Съемка локальными электрохимическими методами осуществлялась непрерывно в течение всего времени выдержки образца в исследуемой среде. Обобщенная информация по режимам сканирования методами SVET/SIET представлена в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Площадь сканирования, мм²	Общее время выдержки в среде, ч	Длительность одного скани- рования, мин	Количество ша- гов сканирования (в плоскости <i>х–у</i>)	Размер шага при сканировании (<i>x; y</i>), мкм	Тип электролита
5	38.5	105	55 × 55	77; 21	0,3% NaCl
1	22	60	41 × 41	28; 22	0,3% NaCl
0.005	2.0	12	35 × 10	3; 5	MEM

Входные параметры различных режимов сканирования

Коррозионная деградация сплава магния в растворе NaCl

На рис. 3.33 представлены SVET-диаграммы, полученные при сканировании сплава в 0,3% растворе хлорида натрия в течение 38,5 ч. Использование 0,3% раствора NaCl в качестве электролита обеспечивает точное значение локальной плотности тока благодаря высокому отношению сигнал/шум. На картах SVET были установлены анодно-катодные зоны, наиболее четкая локализация которых наблюдается в первый час выдержки образца в агрессивной среде. Спустя 1,5 ч выдержки отмечается высокая электрохимическая активность материала (рис. 3.33), о чем свидетельствуют высокие пиковые локальные значения плотности тока в анодных (зоны с более положительным значением плотности тока, представлены красным цветом) и катодных зонах (зоны с более отрицательным значением плотности тока, синий цвет). Изменение тока в начальный момент времени может быть связано с растворением пленки, образовавшейся при приготовлении образца, и ее замещением на пленку, характерную для поверхности материала в этом растворе. С увеличением времени выдержки образца в растворе максимальная разница плотности тока, зафиксированная в анодной и катодной областях сплава (Δi_{max}), начинает постепенно уменьшаться: 140 мкА/см² (1,5 ч), 63 мкА/см² (6 ч) и стабилизируется при значении 45 мкА/см² (10,5-38,5 ч). Высокие значения анодной и катодной плотности тока являются результатом высокой коррозионной активности образца в 0,3% растворе NaCl.

Эволюция общих анодных и катодных токов, установленных с использованием метода SVET, подтверждает тенденцию снижения скорости коррозионных процессов, протекающих на поверхности материала при выдержке образца в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч (график на рис. 3.33). Изменения общих токов, в совокупности с уменьшением интенсивности окраски и сужением площади гетерогенных электрохимически активных участков на SVET-картах, указывают на постепенную и частичную пассивацию материала за счет формирования поверхностной пленки $Mg(OH)_2$ в соответствии с уравнениями реакций (2.4, 2.46, 2.21, 3.1). Тем не менее защитные свойства пленки из гидроксида магния

недостаточны для защиты материала от деградации в агрессивной среде, поэтому образец из сплава Mg–0,8Ca продолжает разрушаться с течением времени. Об этом свидетельствуют высокие значения локальных плотностей тока по завершении эксперимента (рис. 3.33). Кроме того, расположение активных точек на SVET-картах не изменяется, что указывает на низкую скорость пассивации сплава в растворе NaCl.

Анализ изменения состояния поверхности образцов в процессе выдержки (оптические изображения на рис. 3.33) подтверждает интенсивную деградацию материала. Области с наибольшим количеством дефектов и питтингов хорошо согласуются с участками высокой анодной активности на картах SVET.

Эволюция во времени распределения локального значения pH по поверхности сплава (карты) и максимального значения локального pH (график) представлена на рис. 3.34. Методом SIET была зафиксирована щелочная область (значение pH достигает 11) по всей исследуемой поверхности образца, обусловленная интенсивным протеканием катодных реакций восстановления воды с выделением водорода (2.46) и восстановления растворенного в электролите кислорода (3.1).



Рис. 3.33. Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIETиспытаний и соответствующие карты распределения локальной плотности тока через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение общих анодных (I_{анод}) и катодных (I_{катод}) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

Несмотря на большую площадь образца и высокую длительность проведения одного полного сканирования, SVET-карты показали неоднородное распределение цвета в анодных зонах (желто-красные участки), связанное с вероятным влиянием структурной гетерогенности материала, а также присутствие анодной фазы вокруг катодной области в правой части исследуемой зоны (рис. 3.33). Полученные данные говорят о влиянии структурных особенностей сплава Mg–0,8Ca на его коррозионную активность. Однако методом SIET в результате интенсивного подщелачивания среды не было зафиксировано четких границ электрохимически активных областей сплава. Для более точного установления интенсивности протекания электрохимических процессов, связанных со структурой материала и присутствием вторичных фаз, необходимо снизить площадь исследуемой области и уменьшить шаг сканирования SVET/SIET-микроэлектродами. Применение менее коррозионной среды также может повысить степень локализации, поскольку коррозия образца будет низкой.

Для реализации поставленной задачи был использован образец сплава магния площадью 1 мм². Результаты исследования локальной электрохимической активности материала



Рис. 3.34. Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIETиспытаний и соответствующие карты распределения локального pH через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение максимальных значений локального pH, установленных с помощью метода SIET, при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

отражены на рисунках 3.35, 3.36. Разница в расположении карт SVET и SIET на оптическом изображении исследуемой области соответствует расстоянию между микроэлектродами. Данные SVET- и SIET-диаграмм сопоставимы с результатами, представленными на рисунках 3.33, 3.34. Методом SVET были установлены анодно-катодные участки поверхности и снижение электрохимической активности в ходе эксперимента, о чем свидетельствует эволюция параметра Δi_{max} с 54 до 24 мкА/см². Метод SIET ввиду интенсивного защелачивания среды (максимальное значение pH достигает 10,8) не позволяет выявить четкие границы элетрохимически активных участков сплава. Тем не менее степень локализации увеличилась в сравнении с ранее полученными SIET-данными (рис. 3.34). Изменения состояния поверхности образца в процессе выдержки (рис. 3.35 а, б, в) подтверждают интенсивную деградацию материала.

Результаты СЭМ–ЭДС-анализа поверхностной пленки, сформированной на поверхности материала после 22 ч выдержки образца в 0,3% растворе NaCl, свидетельствуют



Рис. 3.35. Изображения исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET-испытаний (а), после 13 ч выдержки в растворе (б) и после завершения эксперимента (в) и соответствующие карты распределения локальной плотности тока после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки в 0,3% растворе NaCl. Здесь и далее на рисунках область сканирования отмечена рамкой



Рис. 3.36. Изображения исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET испытаний (а), после 13 ч выдержки в растворе (б) и после завершения эксперимента (в) и соответствующие карты распределения локального рН после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки в 0,3% растворе NaCl

о высокой концентрации магния и кислорода в составе продуктов коррозии (рис. 3.37). В процессе пребывания материала в агрессивной среде на его поверхности образуется слой Mg(OH)₂ согласно уравнениям (2.4, 2.46, 2.21, 3.1). Длительная выдержка образца приводит к образованию трещин в слое продуктов коррозии. Незначительные вкрапления кальция (рис. 3.37) связаны с его растворением и вхождением в состав поверхностной пленки. В соответствии с [466] из-за карбонизации электролита в результате растворения CO₂ из окружающего воздуха карбонат кальция может быть одним из компонентов, участвующих в формировании поверхностной пленки при коррозии Mg–Ca сплава в среде NaCl. Присутствие кальция на ЭДС-карте может быть также результатом проникновения электронного луча сквозь слой продуктов коррозии (с последующим рентгеновским излучением через этот слой).

Коррозионная деградация сплава магния в МЕМ

Для установления механизма протекания коррозионных процессов на имплантационных материалах необходимо проводить исследования в растворе, близком по ионному со-



Рис. 3.37. СЭМ–ЭДС-изображения поверхности образца после 22 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl

ставу к среде человеческого организма. В данной работе исследования *in vitro* локальной электрохимической активности сплава магния проводились с использованием культуральной среды клеток млекопитающих MEM (minimum essential medium).

Для изучения особенностей процесса деградации материала на ранней стадии его выдержки площадь сканирования была существенно уменьшена (ограничена воском): $S = 0,005 \text{ мм}^2$ (рис. 3.38, 3.39). Этот метод позволяет минимизировать время сканирования, уменьшить шаг микроэлектродов и повысить точность SVET/SIET-измерений. Передвижение микроэлектродов осуществлялось с шагом 3–5 мкм для точной регистрации влияния вторичных фаз на процесс коррозии сплава, при этом время одного полного сканирования по всей исследуемой площади составило 12 мин.

Интенсификация процесса деградации материала наблюдается в первые 12 мин выдержки, о чем свидетельствует высокое значение $\Delta i_{max} = 40 \text{ мкA/cm}^2$. С течением времени оно снижается до 3 мкA/cm² (рис. 3.38). Было зафиксировано образование и перемещение на поверхности анодно-катодных областей. Анализ эволюции интегральных анодных и катодных токов указывает на быструю пассивацию материала в течение первых часов выдержки образца в МЕМ (график на рис. 3.38). Уровень общих токов свидетельствует о существенно более низкой коррозионной активности материала в среде МЕМ, в сравнении с деградацией сплава в 0,3% растворе NaCl (рис. 3.33). Несмотря на более высокую концентрацию хлорида натрия в среде для культивирования клеток по сравнению с раствором NaCl (0,9 против 0,3%), присутствие в МЕМ различных соединений (преимущественно неорганических) препятствует коррозионной деградации сплава.

Полученный результат согласуется с данными, представленными в разделе 3.3, где показаны более высокие защитные свойства поверхностной пленки на сплаве MA8 в MEM по сравнению с 0,83% раствором NaCl. В разделе 3.2.1 методом SVET при выдержке образца Mg MA8 в MEM был установлен более высокий уровень общего тока по сравнению со сплавом в растворе NaCl (рис. 3.10), что являлось следствием бактериального загрязнения MEM при обновлении среды с использованием перистальтического насоса. В текущем эксперименте (рис. 3.33, 3.38) дополнительные токи, обусловленные метаболизмом бактерий и связанным с ним внеклеточным переносом электронов, не были обнаружены, поскольку среда обновлялась вручную. Полученные данные свидетельствуют о влиянии способа обновления раствора на интенсивность роста микроорганизмов.



Рис. 3.38. Оптические изображения образца до и после 2 ч выдержки в МЕМ. Изменение распределения локальной плотности тока по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12, 48, 84, 120 мин выдержки в МЕМ (карты). На графике изменение общих анодных (І_{анод}) и катодных (І_{напод}) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в МЕМ в течение 2 ч

Методом SIET была установлена быстрая смена коррозионной картины в ходе выдержки образца в течение 2 ч (рис. 3.39). На поверхности исследуемой области образовались микрогальванопары и анодные зоны. При этом в процессе сканирования активность анодных и катодных участков резко изменялась, на что указывает быстрая смена положения данных зон в процессе выдержки материала в среде MEM. Локальное значение pH изменялось в узком слабощелочном диапазоне от 7,4 до 7,5, что подтверждает невысокую интенсивность деградации сплава, установленную методом SVET. Исключение – более



Рис. 3.39. Оптические изображения образца до (а) и после (б) 2 ч выдержки в МЕМ. Изменение распределения локального рН (на 2D- и 3D-картах) по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12 мин (в, г), 48 (д, е), 84 (ж, з), 120 (и, к) мин выдержки в МЕМ

широкий диапазон, от 6,3 до 9,0, локального pH, отвечающего за протекание коррозионных процессов на поверхности сплава, наблюдалось во время первого сканирования образца (рис. 3.39в). Это соответствует максимальной электрохимической активности материала в первые 12 мин выдержки, установленной методом SVET.

Более низкие значения локального pH в исследуемом участке сплава в MEM по сравнению со значением этого параметра для образца в растворе NaCl объясняются формированием слоя гидроксиапатита (HA) на поверхности материала в MEM согласно реакции (3.3). Ионы OH⁻, образующиеся при коррозии магния (реакция 2.46), расходуются на образование Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, поэтому традиционно высокие значения pH, наблюдаемые при коррозии магния и его сплавов в растворе хлорида натрия, здесь не были отмечены. Более того, учитывая, что HA является малорастворимым соединением ($K_s = 1, 6 \cdot 10^{-58}$), включение его в формирующийся поверхностный слой замедляет коррозию магниевого сплава, что обусловливает низкие значения локальной плотности тока при выдержке образца.

SIET-карты содержат участки с четко очерченным локальным минимумом pH, что является результатом вероятного интенсивного образования HA. В результате питтинговой коррозии сплава (растворение анодной фазы) высвобождающиеся ионы участвуют в связывании OH⁻ по реакции (3.3), что значительно снижает локальное значение pH. Близко расположенные зоны с разным pH (анодная и катодная области) на рис. 3.39 представляют собой микрогальванические пары, обусловленные структурой сплава.

Таким образом, локальными методами установлено и изучено образование электрохимически активных участков на поверхности в первые минуты воздействия МЕМ на исследуемый материал.

3D-изображения, представленные на рис. 3.39, наглядно демонстрируют резкое уменьшение со временем диапазона значений локального pH, а значит, интенсивности протекания коррозионных процессов. Это происходит вследствие пассивации поверхности материала за счет образования слоя продуктов коррозии. Низкая коррозионная активность магниевого сплава, зафиксированная в MEM методами SVET/SIET, свидетельствует о том, что через 2 ч выдержки защитная поверхностная пленка уже образовалась.

Стоит отметить, что зоны электрохимической активности – питтинги, зафиксированные методом SIET (рис. 3.39 в, д, ж, и), хорошо согласуются с оптическим изображением исследуемой области после завершения эксперимента (рис. 3.39б), отражающим формирование активных участков на поверхности материала. Это подтверждает взаимосвязь электрохимической активности сплава с его составом и особенностями микроструктуры (влиянием вторичной фазы).

Более того, экспериментальные данные указывают на корреляцию анодных областей, зафиксированных методом SIET, с кальцийсодержащей фазой в сплаве магния, установленной с использованием оптической микроскопии и СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 3.32). Как было сказано выше, в результате интеграции кальция в чистый магний вдоль границ зерен и внутри матрицы α-Mg формируется интерметаллидное соединение – фаза Mg₂Ca, формирование которой способствует увеличению прочности и предела текучести при высоких температурах. Присутствие интерметаллидной фазы Mg₂Ca существенно влияет также и на электрохимическое поведение сплава. Полученный результат демонстрирует большие возможности локальных электрохимических методов в исследовании коррозионного поведения материала на микроуровне. Эти методы позволяют установить, что коррозия происходит преимущественно в области вторичной фазы, а Mg₂Ca растворяется в первую очередь.

Существуют работы, посвященные исследованию коррозионного поведения фазы Mg,Ca [471-476]. Некоторые авторы считали Mg,Ca катодной фазой в паре с магнием

[451,474,477,478]. Другие с помощью электрохимического анализа доказали более отрицательный коррозионный потенциал этой фазы по сравнению с матрицей α-Mg [471– 473,479–484]. В работе [474] был установлен небольшой катодный эффект фазы Mg₂Ca. Авторы объяснили противоречивые результаты относительно электрохимической активности Mg₂Ca наличием примесей и сегрегацией матрицы сплава. Для подтверждения влияния этих параметров и проверки противоположных результатов необходимо провести дополнительные исследования.

В предыдущих разделах монографии установлена эффективность применения комбинации традиционных и локальных электрохимических методов при изучении коррозионных процессов таких сложных систем, как имплантат / физиологический раствор. Для получения результатов, детально раскрывающих локальное коррозионное поведение материала, нужны дополнительные измерения с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии с зондом Кельвина (SKPFM). Измерения SKPFM разности Вольта-потенциалов (которая коррелирует с электрохимическими свойствами металлов в водных растворах) на поверхности образца на микроуровне позволяют определить роль интерметаллидов в распространении коррозии, а также предрасположенность к коррозионной деградации различных элементов микроструктуры материала.

3.4.2 Анализ распределения локального Вольта-потенциала

SKPFM является мощным инструментом для изучения слабого взаимодействия атомов на поверхности исследуемого сплава, которое отражает поверхностный потенциал образца в корреляции с морфологией его поверхности [44,471–473,485–493].

С помощью метода SKPFM можно определить локальную пассивность/активность различных компонентов в микроструктуре сплава. Анализ распределения Вольта-потенциала позволяет прогнозировать значение потенциалов катодных и анодных участков сплава, которые могут образоваться при воздействии на образец агрессивной среды. Поэтому SKPFM-измерения были проведены для дальнейшего подтверждения приведенных выше SVET/SIET-результатов в отношении анодного поведения вторичных (относительно матрицы α-Mg) фаз сплава Mg–Ca, в результате чего инициирование коррозии происходит преимущественно по фазе Mg,Ca.

Для анализа распределения Вольта-потенциала на поверхности между матрицей α-Mg и β-фазой сплава магния использовали сканирующий атомно-силовой микроскоп с зондом Кельвина (Dimension Icon, Bruker Nano Inc., США). Перед SKPFM-измерениями сплав был отполирован алмазной пастой (0,1 мкм), промыт деионизированной водой и очищен ультразвуком в этаноле. Полированные образцы сразу же исследовали во избежание окисления. Измерения проводились на воздухе при комнатной температуре и контролируемой относительной влажности 45–55 %. Распределения Вольта-потенциала исследовали в режиме работы выхода с частотой сканирования 0,8 Гц, разрешением 512 × 512 пикселей.

Для одновременного получения топографии поверхности и карт поверхностного потенциала применяли полуконтактный режим съемки с последующим поднятием зонда (tapping/lift mode) на высоту 100 нм от поверхности. Использовали кремниевый наконечник с *Pt*-покрытием толщиной 20 нм (SCM-PIT) (постоянная жесткости кантилевера = 3,0 H/м, Bruker Nano Inc., США). Результаты анализировали с помощью программного обеспечения NanoScope Analysis 1.5.

На рис. 3.40 представлены топография поверхности и карты распределения потенциала по области сплава Mg–0,8Ca (55 × 65 мкм), содержащей зерна как α-Mg, так и фазы Mg₂Ca. Разница пиковых высот между зерном и вторичной фазой составляет 300 нм (рис. 3.40a). Такая разница в высоте может быть результатом различий в твердости составляющих микроструктуру сплава. Фаза β-Mg₂Ca более мягкая по сравнению с матрицей α-Mg. Следовательно, твердая матрица α-Mg меньше удаляется в результате шлифования в процессе полировки. После проведения топографических измерений было получено распределение потенциала в той же области исследования.

С помощью такого электроночувствительного параметра, как Вольта-потенциал, можно определить термодинамическую характеристику сплава и роль фаз в электрохимической реакции. На карте (рис. 3.40б) видно, что вторичная фаза, образующаяся в сплаве, имеет отличные от матрицы значения Вольта-потенциала: вторичные фазы Mg₂Ca имеют более темный цвет, чем окружающая эвтектическая смесь матрицы α-Mg (светлая область). При проведении SKPFM-измерений в режиме работы выхода светлые области обозначают зоны с более положительным Вольта-потенциалом, а темные – с относительно более отрицательным. Полученный результат показывает, что вторичная фаза Mg₂Ca более электрохимически активна, чем матрица α-Mg, и менее пассивна в процессе микрогальванической коррозии.

Распределение Вольта-потенциала по линии профиля (АБ на рис. 3.40б) видим на рис. 3.40в. Средние значения потенциала фазы Mg₂Ca изменяются примерно от -40 до -85 мB, что ниже, чем потенциал α -Mg (0–15 мB). Согласно анализу Вольта-потенциала, Mg₂Ca и матрица α -Mg образуют сильную гальваническую связь, при этом вторичная фаза выступает как микроанод и преимущественно корродирует в агрессивной среде.



Рис. 3.40. Карта топографии поверхности (а) и карта распределения Вольта-потенциала (б) для сплава Mg–0,8Ca. Распределение Вольта-потенциала по линии профиля (АБ) через фазу Mg₂Ca и a-Mq матрицу (в)

Результаты SKPFM показывают, что вторичная фаза, являясь анодной по отношению к α -матрице, создает локализованную микрогальваническую ячейку, которая способствует растворению Mg₂Ca на границах зерен (и внутри зерен α -Mg матрицы) в ходе коррозионного процесса до тех пор, пока данные включения не отделятся от матрицы. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую восприимчивость к точечной коррозии (питтингам) и, следовательно, повышенную коррозию сплава Mg–0,8Ca по сравнению с чистым магнием. Таким образом, результаты локального электрохимического *in situ* анализа (SVET/SIET-тесты) подтверждены SKPFM-измерениями. Подтверждено анодное влияние фазы Mg₂Ca на коррозионное поведение сплава.

3.4.3 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на сплаве Mg-0,8Ca в МЕМ

Данные СЭМ–ЭДС-анализа. Для определения состава продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве в МЕМ после 24 ч выдержки на том участке, который ранее был исследован методами SVET/SIET (рис. 3.38, 3.39), был использован СЭМ–ЭДС-анализ (рис. 3.41). Данные по морфологии и распределению элементов на поверхности образца свидетельствуют о формировании Са–Р-слоя поверх оксидно-гидроксидной пленки. Как сказано выше, образованные Са–Р-соединения включают гидроксиапатит, замещенный магнием и карбонат-ионами, согласно обобщенной реакции (3.12) [494].

$$mMg^{2+} + nCa^{2+} + xH_2PO_4^{-}/HPO_4^{2-} + yHCO_3^{-} + zOH^{-} \rightarrow Mg_mCa_n(PO_4)_x(CO_3)_y(OH)_y \downarrow.$$
(3.12)

Результаты СЭМ–ЭДС-анализа указывают на образование продуктов коррозии на участках повышенной электрохимической активности, установленных с помощью SVET/ SIET. Формирование кальций-фосфатных соединений наблюдается преимущественно на поверхности анодных зон (круглые области на SIET-диаграмме рис. 3.39 и СЭМ–ЭДСизображениях) за счет их более интенсивного растворения и участия в поставке ионов Mg²⁺ и Ca²⁺ (рис. 3.41). СЭМ–ЭДС-результаты хорошо согласуются с данными SVET/SIET. Более того, элементный анализ также подтвердил, что анодные области представляют собой фазы Mg₂Ca, которые были зарегистрированы с помощью метода SIET. Небольшое расхождение между оптическим (рис. 3.396) и СЭМ-изображением (рис. 3.41) является результатом разного времени выдержки образца в МЕМ – 2 и 24 ч соответственно.

Данные РФЭС анализа. Для понимания механизма деградации сплава в физиологическом растворе необходимо всестороннее исследование состава поверхностной пленки, сформированной на материале в результате выдержки в агрессивной среде. Для химического анализа продуктов коррозии, образующихся на сплаве Mg–Ca в среде MEM, применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились на спектрометрическом комплексе SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовали немонохроматическое излучение Al K_a с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Исследуемая поверхность была протравлена Ar⁺ (с целью очистки поверхности) в течение 5 мин с энергией 5000 эВ. После ионного травления был удален слой, равный 3 нм.

Судя по РФЭС-спектрам, до травления поверхностная пленка образца сплава Mg, образовавшаяся после 30 сут выдержки его в MEM (рис. 3.42а), содержит углерод в алифатическом состоянии в высокой концентрации (42,7 ат.%, табл. 3.6). После 5-минутного



Рис. 3.41. СЭМ-изображение микроструктуры поверхности образца после 24-часового воздействия МЕМ и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности

травления концентрация углерода уменьшилась до 15,7 ат.% (табл. 3.6). Детальный анализ спектра высокого разрешения С 1s показывает, что около половины количества углерода находится в окисленном состоянии (рис. 3.42б): CO₃²⁻, O–C–O, C=O. Это свидетельствует о том, что наличие углерода связано не только с поверхностным загрязнением образца, но и с реальным составом формируемой пленки.

Фосфор, наблюдаемый в коррозионном слое, входит в состав фосфатов кальция и магния, на что указывает характерная энергия связи Р 2р-электронов (рис. 3.42в). В поверхностной пленке содержание фосфора практически равномерно распределено и составляет около 12 ат.%.

Анализ спектров высокого разрешения Mg 2p, Ca 2p (рис. 3.42 г, д) показывает, что Mg и Ca присутствуют в коррозионной пленке в виде фосфатов $Mg_3(PO_4)_2$ и Ca₃(PO₄)₂, а также в окисленном состоянии: MgO, CaO, что следует из сопоставления общего количества Ca (13,1 ar.%) и Mg (9,5 ar.%) с количеством P (12,1 ar.%). Возможно, что часть наблюдаемого магния находится в металлической форме (вследствие отклика подложки сплава), о чем говорит спектр оже-электронов Mg (рис. 3.42е). Спектры O 1s (рис. 3.42ж) отражают присутствие углерода и металлов (Mg и Ca) в окисленном состоянии при 532



Рис. 3.42. РФЭС-спектры образца Mg–0,8Са после выдержки в среде МЕМ в течение 30 сут до и после Ar^{*} травления в течение 5 мин (а), а также спектры высокого разрешения: С 1s (б), Р 2р (в), Mg 2p (г), Са 2p (д), Mg-оже (е), О 1s (ж)

и 531 эВ соответственно (MeO_x, Me – металл). Компонента при 532 эВ указывает также на наличие в слое продуктов коррозии фосфатов металлов Me_x(PO₄)_v.

Наличие азота (3,3 ат.%) в поверхностном слое связано с органическими веществами, адсорбированными на поверхности образца при выдержке в МЕМ. До травления концентрация азота была выше (4,1 ат.%), что свидетельствует о сорбции органических соединений, представляющих самый верхний слой пленки.

Углерод, фосфор, магний и кальций в указанном выше состоянии также подтверждают вероятное образование Mg²⁺- и CO₃²⁻-замещенного гидроксиапатита. Дальнейший анализ поверхностной пленки мы провели с использованием конфокальной рамановской спектроскопии.

Исследуемая поверхность	O (1s)	N (1s)	Са (2р)	C (1s)	P (2p)	Mg (2p)
До травления	532,0; 530,4 (33,9)	399,9 (4,1)	347,6 (5,7)	290,2; 288,5; 286,6; 285,0 (42,7)	134,1 (6,2)	51,7 (7,4)
После Аг⁺ трав- ления (5 мин)	532,4; 531,3 (46,2)	399,3 (3,3)	348,4 (13,1)	290,3; 288,6; 286,5; 285,0 (15,7)	135,3 (12,1)	52,5 (9,5)

Таблица 3.6 Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхностной пленки, образовавшейся после 30 сут выдержки образца в МЕМ

Данные конфокальной рамановской спектроскопии. Спектроскопия комбинационного рассеяния применялась для подтверждения наличия гидроксиапатита (НА) в составе коррозионной пленки, образовавшейся на сплаве Mg после 30 сут выдержки в среде MEM, и для определения интенсивности распределения апатитовой фазы на поверхности материала. Был использован рамановский спектрометр Alpha 500, оснащенный лазером 532 нм (мощность 20 мВт) и микроскопом Zeiss EC Epiplan. Использовали объектив 100× и спектральный диапазон для съемки от 100 до 1200 см⁻¹. Микрорамановские спектры накапливались в течение 50 мин (50 спектров).

2D-карта, отображающая распределение интенсивности концентрации компонентов в коррозионной пленке, была построена с использованием режима сканирования. Спектры получены с площади 40 × 34 мкм, которая содержит 40 × 40 микрорамановских спектров. Время интегрирования 1 с. Для работы с полученными спектрами и построения 2D-карт использовалась программа WITec Control.

Анализ оптического изображения свидетельствует о сложной морфологии коррозионной пленки с множеством трещин в ее структуре, образовавшихся в результате коррозионной деградации при длительной выдержке в агрессивной среде (рис. 3.43а). Для получения 2D-карты интенсивности в режиме сканирования были накоплены микрорамановские спектры с области, обведенной рамкой на рис. 3.43а. Полученные спектры находились в диапазоне от 950 до 970 см⁻¹, соответствующем полосе, наиболее характерной для образцов, содержащих НА [495,496].

Анализ построенной 2D-карты интенсивности (рис. 3.43б) показывает области повышенной концентрации НА в составе пленки. Неоднородное распределение НА соответствует микродефектам поверхностной пленки, образовавшимся в результате ее деградации. Наибольшее содержание апатитовой фазы обнаружено в центре исследуемой зоны (плотная и бездефектная часть пленки, точка 1), а наименьшее – в трещинах пленки (точка 2).

Два микрорамановских спектра, полученные в точках 1 и 2, представлены на рис. 3.43в. Спектр низкой интенсивности, полученный в точке 2, приведен только для сравнения. Спектр высокой интенсивности отражает полосы, относящиеся к колебаниям фосфатной группы ($PO_4^{3^-}$) при 432 и 583 см⁻¹ (соответствующие изгибным колебаниям v2 и v4 связи O–P–O). Пик при 959 см⁻¹ характеризует невырожденные симметричные валентные колебания v1 НА [425,496–498]. Полоса, установленная около 1061 см⁻¹, отвечает за вырожденные асимметричные валентные колебания v3 фосфатной группы (связи P–O) [499,500].

Наличие пика ~895 см⁻¹ подтверждает наличие колебаний Р–О–Н в гидрофосфатной фазе (НРО₄^{2–}). Пик, наблюдаемый около 809 см⁻¹, относится к фазе брусита Mg(OH)₂[424]. В спектрах КР можно наблюдать пик MgO при 994 см⁻¹ [501–503]. Установлено два пика –

Глава З



Рис. 3.43. Оптическое изображение исследуемой области образца (а) и 2D-карта (полученная в режиме сканирования микрорамановской спектроскопии) распределения интенсивности НА в составе поверхностной пленки (б). Точками 1 и 2 отмечены места на поверхности, где были получены спектры высокой (красная кривая) и низкой интенсивности соответственно (в)

точка 1

около 349 и 480 см⁻¹, обусловленные образованием Mg(OH)₂ [504–507]. Спектры КР указывают также на наличие симметричных валентных колебаний карбонатной группы, для которой характерны пики при 1117, 726, 696 и 400 см⁻¹ [508]. Это может быть связано с присутствием магнийзамещенного гидроксиапатита и карбоната магния в качестве продукта коррозии сплава [454,497,502,509,510].

Полученные результаты свидетельствуют об образовании магний/карбонат-замещенного гидроксиапатита и подтверждают данные РФЭС и СЭМ–ЭДС-анализа.

3.4.4 Анализ коррозионного поведения сплава Mg-0,8Ca традиционными электрохимическими методами

С целью определения изменений основных электрохимических параметров, характеризующих рост и деградацию защитных свойств поверхностной пленки в процессе выдержки образца из сплава магния, помимо локальных электрохимических испытаний, были проведены традиционные электрохимические измерения методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Измерения проводились при фиксации изменения потенциала свободной коррозии во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США), при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в MEM и 0,9% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составила 1 см². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (Ag/AgCl). Для установления потенциала свободной коррозии $E_{\rm C}$ образцы выдерживались в растворе в течение 60 мин. Скорость развертки при потенциодинамических измерениях была равна 1 мB/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_{\rm c} - 0,25$ В до $E_{\rm c} + 0,5$ В. Для оценки величин потенциала коррозии $E_{\rm c}$ и плотности токов коррозии $I_{\rm c}$ использовался метод Левенберга–Марквардта, которому соответствует уравнение (2.66).

Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность эксперимента составила для образца в МЕМ 42 ч. Спектры для образца в NaCl приведены для сравнения электрохимических параметров поверхностной пленки, сформированной в двух средах спустя 60 мин выдержки.

В процессе выдержки образца в среде МЕМ (рис. 3.44а) наблюдается рост потенциала в течение 20 ч от значения –1,720 до –1,475 В, что обусловлено процессом формирования Са–Р-пленки. После 30 ч выдержки сплава потенциал немного снижается в связи с частичной деградацией поверхностного слоя.

Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-изображений диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной, рис. 3.45а) и Боде (зависимость модуля импеданса |Z| и фазового угла θ от частоты, рисунки 3.45б, 3.45в соответственно), наглядно отражает изменение состояние поверхности сплава Mg–0,8Ca в процессе выдержки в среде для культивирования клеток. Полученные данные хорошо согласуются с изменением ОСР во времени и указывают на рост защитных свойств пленки, обусловленный процессом формирования Са–Р-слоя. В течение первых 30 ч выдержки образца наблюдается рост диаметра полуцикла на комплексной плоскости (рис. 3.45), а также значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f\to0$ Гu}, рис. 3.44а). При дальнейшем увеличении времени пребывания образца в МЕМ данные параметры



Рис. 3.44. Изменение значений ОСР и модуля импеданса, измеренных на низкой частоте |Z|_{f→0} Гц в течение 42 ч выдержки образца в МЕМ (а). Динамика изменения расчетных параметров (табл. 3.7) при воздействии на образец МЕМ (б, в)

снижаются. Это вызвано деструкцией пленки продуктов коррозии вследствие отсутствия обновления среды и пополнения ее такими ионами, как Ca²⁺, HPO₄²⁻, HCO₃⁻, расходуемыми в процессе формирования слоя гидроксиапатитоподобных продуктов [391].

На рис. 3.45 и далее символами представлены экспериментальные значения, а сплошными линиями – теоретические расчетные кривые. Моделирование EIS-спектров для образца в среде MEM осуществлялось с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух *R*–*CPE*-цепочек (вставка на рис. 3.45а), учитывая ранее установленную двухслойную структуру поверхностной плен-ки [391]. Данная схема включает сопротивление электролита R_s , элементы R_1 –*CPE*₁, являющиеся резистивной и емкостной компонентами первой временной константы, отвечающей за внешний слой продуктов коррозии, и R_2 –*CPE*₂, отвечающие за вторую временную константу, описывающую внутренний слой. Элемент *CPE* использован взамен идеальной емкости с учетом гетерогенности исследуемой поверхности. Значение импеданса *CPE* было установлено с использованием уравнения (2.68) [393,394,511]. EIS-спектры описаны с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Изменение расчетных параметров представлено в табл. 3.7 и на рисунках 3.446, 3.44в. Анализ данных подтверждает рост внешнего и внутреннего слоя продуктов коррозии в течение 30 ч выдержки образца, о чем свидетельствует снижение коэффициента *CPE* $(Q_1 u Q_2)$ и рост сопротивления поверхностной пленки $(R_1 u R_2)$. После 30 ч пребывания образца в среде МЕМ наблюдаются колебания расчетных параметров с тенденцией падения сопротивления и роста емкостной составляющей *CPE*, обусловленной частичной деструкцией коррозионного слоя. Эти расчетные данные (рис. 3.44 б, в) подтвердили тенденцию развития коррозии, представленную на рис. 3.44а. Результаты данной работы полностью согласуются с данными, представленными в разделе 3.3 [391], в котором наблюдались схожие процессы формирования поверхностной пленки на поверхности сплава



Рис. 3.45. Эволюция спектров импеданса, представленная в виде 3D-изображений диаграммы Найквиста (а) и Боде – зависимости модуля импеданса |Z| (б) и фазового угла θ (в) от частоты при выдержке образцов в МЕМ в течение 42 ч. На вставке рисунка (а) – эквивалентная электрическая схема для моделирования импедансных спектров, полученных при исследовании образцов в МЕМ

MA8 в условиях *in vitro*, однако момент деградации слоя происходил после 50 ч выдержки образца, что обусловлено более высокими защитными свойствами сплава системы Mg–Mn–Ce, в сравнении с изучаемым в данном разделе Mg–Ca сплавом.

Таблица 3.7

Расчетные параметры эквивалентных электрических схем (ЭЭС), полученные при моделировании им
педансных спектров при выдержке в среде МЕМ

Время выдержки*, ч	CPE ₁		R,,	CPE ₂		R ₂ ,
	Q ₁ , См [.] см ^{-2.} с ⁿ	n ₁	Ом∙см²	Q ₂ , См ^{-2.} с ⁿ	n ₂	Om·cm²
1,0	1,48·10 ⁻⁵	0,59	512,1	1,74.10-5	0,81	8 499,0
3,1	7,12·10 ⁻⁶	0,61	976,8	1,71·10 ⁻⁵	0,79	18 886,0
6,3	5,21·10 ⁻⁶	0,63	1184,0	1,69·10 ⁻⁵	0,80	22 383,0
8,4	3,42.10-6	0,65	1380,0	1,66·10 ⁻⁵	0,80	26 493,0
10,5	2,64.10-6	0,66	1644,0	1,67·10 ⁻⁵	0,80	32 204,0
12,6	2,19.10-6	0,67	1845,0	1,64·10 ⁻⁵	0,80	34 838,0
14,7	1,69·10 ⁻⁶	0,69	2050,0	1,64·10 ⁻⁵	0,79	39 868,0
16,8	1,34.10-6	0,70	2198,0	1,65·10 ⁻⁵	0,77	42 870,0
18,9	1,14.10-6	0,71	2430,0	1,63·10 ⁻⁵	0,77	45 522,0
21,0	9,06·10 ⁻⁷	0,73	2621,0	1,63·10 ⁻⁵	0,76	47 167,0
23,1	7,67·10 ⁻⁷	0,74	2827,0	1,66·10 ⁻⁵	0,75	57 767,0
25,2	7,62·10 ⁻⁷	0,73	2941,0	1,65·10 ⁻⁵	0,75	57 553,0
27,3	6,56·10 ⁻⁷	0,74	3265,0	1,66·10 ⁻⁵	0,74	61 606,0
29,4	5,83·10 ⁻⁷	0,75	3650,0	1,60.10-5	0,74	75 842,0
31,5	6,40·10 ⁻⁷	0,73	4055,0	1,61·10 ⁻⁵	0,74	74 755,0
33,6	5,99·10 ⁻⁷	0,74	4215,0	1,64·10 ⁻⁵	0,72	79 836,0
35,7	5,13·10 ⁻⁷	0,75	4208,0	1,70·10 ⁻⁵	0,70	64 144,0
37,8	5,03·10 ⁻⁷	0,75	4060,0	1,91·10 ⁻⁵	0,66	69 859,0
39,9	6,16·10 ⁻⁷	0,72	4497,0	1,77·10 ⁻⁵	0,70	46 883,0
42,0	8,21.10-7	0,70	4789,0	1,70.10-5	0,70	64 832,0

*Нецелочисленные значения являются результатом включения времени EIS-испытаний в общую продолжительность эксперимента.

В процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается заметный рост амплитуды первой временной константы фазового угла и соответствующее повышение модуля импеданса в этой области на диаграмме Боде (рис. 3.45 б, в), определяющие эволюцию внешнего Са–Р-слоя.

Эволюция первой временной константы не столь выражена, что является следствием низкой скорости образования и деградации $Mg(OH)_2$ – внутреннего слоя продуктов коррозии (слой с повышенной концентрацией Mg и O на рис. 3.41). Этот слой образуется на начальной стадии выдержки образца, о чем свидетельствуют высокие значения pH (рис. 3.39 в, г) в первые 12 мин пребывания образца в среде MEM. Несмотря на то что слой Mg(OH)₂ также растет во времени в результате постепенной деградации Ca–P-слоя и проникновения агрессивных компонентов среды к подложке материала, этот процесс не является интенсивным и не может существенно изменить коррозионное поведение образца. Для сравнения защитных параметров пленки, сформированной в MEM и 0,9% растворе NaCl, были проведены PDP-тесты и изучены импедансные спектры, снятые в двух средах.

Полученные поляризационные кривые (рис. 3.46) указывают на более низкую плотность тока коррозии для образца в МЕМ (9,5 мкА/см²) в сравнении со сплавом в 0,9% растворе NaCl (110 мкА/см²). Более низкий потенциал коррозии для образца в МЕМ обусловлен более сложным составом данной среды по сравнению со стандартным раствором NaCl и, как следствие, изменением потенциалопределяющей реакции, реализуемой в процессе деградации образца и роста толщины поверхностного слоя.

Результаты импедансной спектроскопии (рис. 3.47) подтверждают более высокие защитные свойства и более низкую скорость коррозии для образца в среде МЕМ, чем для образца в 0,9% растворе хлорида натрия. При выдержке в МЕМ был зафиксирован модуль импеданса образца на низкой частоте в 45 раз выше, чем при выдержке в среде NaCl. Обобщенные результаты анализа PDP- и EIS-экспериментов представлены в табл. 3.8.



Рис. 3.47. Импедансные спектры, представленные в виде диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), полученные после 1 ч выдержки образцов в МЕМ и 0,9% растворе NaCl. Приведенную на рисунке (б) ЭЭС использовали для моделирования спектра, полученного при исследовании образцов в 0,9% растворе NaCl

Тип электролита	β _a , мВ/ декада	<i>–β</i> _с , мВ/ декада	I _{С,} А/см²	E _c , B (Ag/AgCl)	<i>Z</i> _{f→0 Гц,} Ом ⁻ см ²
MEM	217	215	9,5 [.] 10 ⁻⁶	-1,64	8,1 [.] 10 ³
NaCl	106	274	1,1.10-4	-1,45	1,8 [,] 10 ²

Таблица 3.8 Основные электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч выдержки в среде МЕМ и в 0,9% растворе NaCl

Для спектра образца в NaCl наблюдаются две временные константы, обусловленные формированием пленки Mg(OH)₂ в результате реакций (2.4, 2.46, 2.21, 3.1) (высокочастотный диапазон) и протеканием фарадеевских процессов переноса заряда (низкочастотный диапазон). Полученный спектр был описан с использованием ЭЭС (рис. 3.476), содержащей $R_{sr}, R_1 - CPE_1$ и $R_L - L$ – индуктивное сопротивление и индуктивность, обусловленные снижением значения модуля импеданса на низкой частоте, вызванным, в свою очередь, интенсивным растворением сплава согласно реакции (2.4). Были получены следующие расчетные параметры элементов ЭЭС: CPE_1 ($Q_1 = 1,1\cdot10^{-4}$ См см⁻²·сⁿ; $n_1 = 0,91$); $R_1 = 217,1$ Ом см²; $R_L = 78,0$ Ом см²; L = 555,2 Гн · см². Полное сопротивление поверхностной пленки, сформированной в результате пребывания образца в МЕМ в течение 1 ч ($R_1 + R_2$; 9,01 кОм см²), было в 41 раз выше значения данного параметра для слоя продуктов коррозии образца в NaCl (0,22 кОм см²).

3.4.5 Скорость коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca по данным гравиметрического метода

Хорошо известно, что скорость коррозии магниевых сплавов, измеренная с помощью электрохимических тестов, часто не совпадает со значениями, полученными в испытаниях на потерю веса [146,287]. Анализ потери массы образца позволяет рассчитать точное значение стационарной скорости коррозионной деградации магния и его сплавов [465]. Поэтому для оценки перспективности использования материала в качестве имплантационного необходимо установить скорость его коррозионной деградации в физиологическом растворе с использованием гравиметрического метода анализа.

Потерю массы образцов после 7 сут выдержки в среде МЕМ и 0,9% растворе NaCl измеряли посредством сравнения начальной и конечной массы образцов на аналитических весах (Shimadzu AUW120D, Япония). Все образцы подвергались воздействию агрессивной среды при комнатной температуре с ежедневным контролем pH. Такая температура была выбрана в соответствии с работой [371], где исследовалось влияние температуры и скорости потока раствора DMEM на коррозионное поведение технически чистого магния. Было установлено, что повышение температуры (от комнатной температуры до 37 °C) лишь незначительно влияет на коррозионное поведение Mg. Для удаления продуктов коррозии использовали раствор хромовой кислоты (200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃). Скорость деградации (P_w , мм/год) рассчитывали по методике, представленной в разделе 2.4. Четыре образца (с общей площадью поверхности около 28 см²) были испытаны в обеих средах (500 мл раствора). Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло 1 : 18 см²/мл. Частичное обновление раствора проводили каждые 12 ч (для снижения скорости роста бактерий в MEM). Для сопоставимости полученных результатов раствор хлорида натрия также обновляли. Исходное значение объемного рН для 0,9% раствора NaCl и MEM составляло 7,2 и 7,3 соответственно. Тесты повторяли трижды для обеспечения воспроизводимости данных.

На рис. 3.48 показаны показатели коррозии магниевого сплава после 7-дневной выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM. Оба значения P_w превышали действительную скорость коррозии высокочистого магния в концентрированном растворе хлорида натрия (0,3 мм/год), что свидетельствует о невысокой вероятности применения сплава Mg–0,8Ca без защитного покрытия в имплантационной хирургии. P_w сплава Mg–0,8Ca в MEM была в два раза ниже, чем в растворе NaCl (1,44 ± 0,15 и 2,83 ± 0,49 мм/год соответственно).



Рис. 3.48. Оптические изображения образцов сплава Mg до выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM (верхняя панель), по извлечении из раствора после 7 сут выдержки (средняя панель) и после травления. Гистограмма внизу, демонстрирующая потерю массы и скорость коррозии сплава Mg–0,8Ca после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM

Эти результаты согласуются с данными традиционных электрохимических испытаний, которые показали более высокие защитные свойства поверхностной пленки, сформированной на сплаве Мд в МЕМ, по сравнению с пленкой, сформированной в растворе хлорида натрия. Скорость коррозии, рассчитанная по PDP-кривым, составляет 2,5 и 0,2 мм/ год для образцов в растворе NaCl и MEM соответственно. Образующаяся Са-Р-пленка (при выдержке сплава в МЕМ) значительно замедляет скорость коррозии сплава магния, что подтверждается оптическими снимками образцов после 7 сут воздействия агрессивной среды (меньшее количество продуктов коррозии после выдержки образцов в МЕМ и более гладкая поверхность после травления по сравнению с образцами в растворе NaCl). При тестах на потерю массы средние значения объемного рН в результате выдержки образцов в MEM и 0,9% раствора NaCl составляли 7.6 ± 0.4 и 10.8 ± 0.3 соответственно. Значение рН раствора при выдержке сплава магния в МЕМ практически не изменилось за счет частичного обновления раствора и буферных свойств среды МЕМ (рН увеличился с 7,3 до 7,6). В отличие от MEM, в растворе NaCl обновление среды не оказывает такого влияния на водородный показатель. рН быстро увеличивается от нейтрального значения (7,2) до 10,8 за счет более интенсивной коррозионной деградации сплава в растворе NaCl по сравнению с образцом в МЕМ.

Как упоминалось выше, скорость коррозии, определяемая с помощью PDP-измерений, часто плохо коррелирует с длительными испытаниями на потерю массы [494]. Различие в значениях P_w, оцененных по PDP-кривым и тесту потери массы, может быть связано с вкладом реакции восстановления кислорода в общий катодный процесс [366,512] и влиянием отрицательного дифференц-эффекта [513,514]. Следует отметить, что Р., измеренная с помощью PDP-теста, является мгновенной величиной, которая содержит информацию о поведении материала в определенный момент времени и не отражает данные об изменении скорости коррозии [374]. Испытания же на потерю массы позволяют получить значения стационарной скорости коррозии, рассчитанной на основе длительного воздействия агрессивной среды. Однако в работе [465] Р_{иг} установленная для сплавов Mg по РDP-измерениям, была меньше, чем скорость коррозии, оцененная с использованием потери массы или в результате теста на выделение водорода. Причина, на наш взгляд, в том, что электрохимические измерения обычно проводятся вскоре после погружения образца в раствор, до того, как установится коррозионное поведение материала. P_w вскоре после погружения образца может быть на несколько порядков меньше, чем стационарная скорость коррозии [515,516]. Этот эффект был отмечен и нами. К тому же часть поверхности исследуемого образца может быть изолирована выделяющимся водородом (в результате катодной реакции), что снижает скорость коррозии, измеряемую электрохимическими методами [288,314,517].

В нашей работе несоответствие значений P_w , оцененных по испытаниям на потерю массы и PDP-тестов для образцов в MEM, и корреляция этих значений для образцов, выдержанных в растворе NaCl, могут быть связаны с разными тенденциями изменения скорости коррозии и разными реальными скоростями коррозии материала в этих средах в разное время. Для образца в MEM P_w может существенно изменяться при выдержке, вероятно, за счет образования и разрушения защитной пленки, содержащей гидроксиапатит. Следовательно, исходное значение P_w , определенное с помощью PDP-теста, является результатом действительно низкой коррозии сплава (в результате образования защитной пленки) в этот период времени. В то же время более высокие значения скорости коррозии по потере массы через 7 сут выдержки в MEM могут быть связаны с усилением коррозионной деградации материала (разрушением защитной пленки) за время эксперимента.

Тогда как корреляция показателей P_w для образцов в растворе NaCl, оцененная по двум различным методам, связана с квазипостоянной скоростью растворения Mg (из-за слабой, в плане коррозионностойкости, защитной пленки гидроксида магния) в этой среде. Таким образом, начальная мгновенная скорость (по PDP) и стационарная P_w (по потере массы) близки друг к другу для образцов в растворе NaCl.

Поскольку уровень примесей может существенно влиять на коррозионное поведение сплава в агрессивных средах, необходимо сравнить полученные результаты с данными аналогичных исследований скорости деградации чистого Мд в среде МЕМ. Анализ публикаций показывает противоречивую информацию. В работах [373] и [457], изучая скорость коррозии технически чистого магния в МЕМ после 24 ч выдержки с использованием тестов выделения водорода и потери массы соответственно, установили значение Р.,, равное 1,8 мм/год, что соответствует результату, представленному нами. В [518], используя тесты на потерю веса для ряда сплавов Мд при воздействии МЕМ на образцы определили скорость деградации высокочистого Mg 2 мм/год (после 7 сут выдержки). Однако авторы работ [519] и [520] показали меньшую скорость коррозии (оцененную с помощью теста на потерю массы) чистого магния после 7 сут выдержки в МЕМ – 0,73 и 0,57 мм/год соответственно. В [521] скорость деградации на основе анализа потери массы чистого Мд после 1 недели погружения в DMEM составила 0.75 ± 0.45 мм/год. В работе [519] также получена более низкая, по сравнению с нашим результатом, скорость деградации сплава Мд-0,8Са после 7 сут выдержки в МЕМ – 0,94 мм/год. Такие несоответствия в значениях Рw могут быть связаны с различным качеством используемого Mg и его сплавов, а также с различным содержанием примесей и условиями эксперимента.

3.4.6 Механизм коррозии сплава Mg-0,8Ca в физиологических растворах

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель механизма процесса коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca в двух средах.

При выдержке образца в МЕМ происходит рост слоя $Mg(OH)_2$ по реакции (2.21) и Ca–P-соединений. Этот слой включает магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит, сформированный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca²⁺, Mg^{2+} , $H_2PO_4^{-/}$ HPO₄²⁻, CO₃^{2-/} HCO₃⁻, согласно реакции (3.12) (рис. 3.49а). Стоит отметить, что ионы Ca²⁺, участвующие в формировании HA, являются компонентами среды MEM и также образуются при коррозии анодной фазы Mg₂Ca, активирующей процесс деградации сплава согласно данным SVET/SIET/SKPFM-измерений. После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca–P-слоя и пленка MgO/Mg(OH)₂ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами анализа электрохимического поведения сплава магния MA8 в MEM (раздел 3.3) [391].

В случае коррозии сплава в 0,9% растворе NaCl (рис. 3.496) образующийся на поверхности слой продуктов коррозии включает MgO/Mg(OH)₂ (по данным CЭM–ЭДС-анализа). На рис. 3.49 анодная фаза представлена комбинацией α -Mg+Mg₂Ca в соответствии с результатом работы [454], согласно которому фаза Mg₂Ca характеризуется вкраплениями размером 1,8 ± 0,6 мкм, расположенными в объеме эвтектической микроструктуры α -матрицы Mg и на границе зерна. Образующийся на поверхности сплава оксидно/гидроксидный слой (рис. 3.496) не является плотным и начинает растрескиваться, в результате чего коррозионный процесс в среде NaCl имеет более активное и пролонгированное действие, чем в MEM, для которой более высокие защитные свойства образца обусловлены формированием по-



верхностной Са–Р-пленки гидроксиапатитоподобных продуктов. Возможное образование CaCO₃ в составе коррозионной пленки на сплаве Mg–Ca в растворе NaCl в результате растворения CO₂ из окружающего воздуха в настоящей модели не учитывалось.

В данной работе в качестве исследуемого материала был выбран сплав Mg–0,8Са. Этот представитель магниевых сплавов системы Mg–Ca [373] часто используется в биомедицинских исследованиях. Сплав Mg–0,8Са может служить перспективным биосовместимым, биорезорбируемым материалом для имплантатов, который имеет хорошую биоактивность и совместимость с клеточными линиями человека [454].

Однако добавление таких легирующих элементов, как Са или Zn, предназначенных для улучшения механических свойств биоматериала на основе магния, приводит и к увеличению коррозионной активности, поскольку способствует образованию микрогальванических пар [451,522,523]. Результаты нашего исследования также свидетельствуют о том, что добавление Са в систему сплава обусловливает его более интенсивное растворение по сравнению с чистым Mg.

С использованием новых локальных сканирующих (метод сканирующего вибрирующего электрода совместно с методом сканирующего ионоселективного электрода) и традиционных электрохимических методов в сочетании с испытаниями на потерю веса, SKPFM-измерениями, микрорамановской спектроскопией, РФЭС- и СЭМ–ЭДС-анализом, нами проведен детальный анализ коррозии, в результате чего установлено влияние элементов микроструктуры Mg–Ca сплава на общую тенденцию его коррозионной деградации. Методами SVET/SIET впервые показано, что фаза Mg_2Ca , которая образуется на границах зерен и в α -Mg, является анодной по отношению к матрице сплава. С помощью электрохимических тестов *in vitro*, выполненных в физиологических растворах (MEM, 0,9% раствор NaCl), продемонстрированы более быстрая деградация фазы Mg_2Ca и более высокая склонность к точечной коррозии сплава $Mg_{-}0,8Ca$ по сравнению с чистым магнием. SKPFM-измерениями установлено, что эта вторичная фаза обладает более отрицательным электрохимическим потенциалом, чем фаза α -Mg. Получен полный сценарий развития коррозии, включая установление влияния продуктов коррозии, образующихся на поверхности материала, на скорость его биодеградации. На основании электрохимического анализа установлен механизм биорезорбции сплава *in vitro*.

Результаты этого исследования позволили по-новому взглянуть на анализ коррозионного поведения образца. Нами показаны дополнительные возможности локальных методов SVET/SIET в направлении детального исследования коррозионной активности электрохимически активных материалов (таких как Mg, Al, Zn и т. д.). Применение данных методов позволяет лучше понять влияние микроструктуры на деградацию материалов *in vitro* в различных физиологических растворах. Это ключевая информация, обеспечивающая разработку эффективных способов защиты материалов от коррозии.

Полученные в условиях *in vitro* результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на более низкую коррозионную активность образца сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих по сравнению с 0,9% раствором хлорида натрия, коррозионная стойкость этого сплава недостаточна для использования изделий из него в качестве временных имплантатов, предназначенных для надежной фиксации костных фрагментов в период их заживления. Необходимы антикоррозионные биоактивные покрытия на поверхности резорбируемых биоматериалов.

Исследования, представленные в следующих разделах данной главы, направлены на разработку физико-химических основ и методов формирования на поверхности сплавов магния многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий, снижающих скорость биодеградации Mg-содержащих материалов и обеспечивающих их контролируемую резорбцию для персонализированной ортопедии.

3.5 Принципы и способы обеспечения регулируемой резорбции магниевых сплавов для применения в имплантационной хирургии

При травмах для быстрого заживления кости иногда требуется фиксация переломов металлическими имплантатами (винтами, пластинами). Обычно для фиксации кости используются имплантаты, изготовленные из титана и нержавеющей стали. Но для удаления такого имплантационного материала требуется повторная хирургическая операция. Применение биодеградируемых металлических имплантатов в данном случае может быть хорошей альтернативой, исключающей повторные инвазивные операции и сокращающей период заживления.

Магниевые сплавы являются перспективными материалами для биодеградируемых имплантатов, не требующих хирургического удаления [11,299]. В то же время слишком высокая скорость растворения магния и магниевых сплавов ведет к потере их механической целостности до момента восстановления кости и другим проблемам, таким как образование пузырьков газообразного водорода и локальное подщелачивание среды [49,326].

Согласно результатам тестирования (рис. 3.50), пассивная оксидно-гидроксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, обладает слабыми защитными свойствами и не препятствует коррозионному разрушению материала [326,330]. В силу высокой коррозионной активности сплавов Мд потеря их механической прочности происходит раньше, чем это необходимо для восстановления костной ткани пациента [330,524].



Рис. 3.50. Внутрисосудистая деградация стентов из магниевого сплава в коронарной артерии свиньи. Для морфометрической оценки деградации использовалась статистическая программа SPSS 6.01 (SPSS Inc, США). Время при экстраполировании рассчитывалось исходя из линейной скорости деградации стента [330]

В настоящее время параллельно развиваются два под-

хода для улучшения характеристик магниевых биорезорбируемых имплантатов. Первый связан с разработкой новых сплавов с заданным составом и микроструктурой [525], второй – с формированием защитных слоев для контроля скорости растворения материала.

Масштаб развития первого подхода весьма ограничен, так как приемлемы (безопасны) для организма немногие легирующие элементы магниевых сплавов. Например, для биомедицинского применения материалов на основе магния исследована коррозия Al-coдержащих магниевых сплавов в SBF-растворе [526]. Однако алюминий, по мнению многих авторов, токсичен для организма человека и может вызывать болезнь Альцгеймера [527].

Са-содержащие магниевые сплавы считаются хорошим материалом для имплантатов, поскольку кальций играет важную роль в формировании костной ткани человека [451]. Но, к сожалению, скорость деградации Са-содержащих магниевых сплавов довольно высока и они не могут быть использованы для заживления перелома кости без дополнительной обработки, предотвращающей преждевременную деструкцию их в организме человека (рис. 3.51). В настоящее время разрабатываются способы контроля поведения имплантатов из Mg–Ca сплавов при деградации, заключающиеся в модификации их состава. Одно из таких исследований предлагает перспективный способ получения «нержавеющих» сплавов Mg с низким содержанием Ca: 0,05, 0,1 и 0,15 масс.%. Значения P_w таких сплавов в 3 раза ниже действительной скорости коррозии магния [466].



Рис. 3.51. СЭМ-микрофотографии литейных сплавов Mg–1Ca (a), Mg–2Ca (б) и Mg–3Ca (в) после PDP-эксперимента в среде SBF [451]

При втором подходе коррозионная активность магниевых сплавов снижается за счет модификации поверхности, которая заключается в формировании покрытия, ограничивающего или исключающего доступ активных компонентов среды к материалу имплантата. Существуют различные способы формирования защитного покрытия, которые могут подавить высокую скорость биодеградации материала на основе Mg и обеспечить желаемую биорезорбцию, биосовместимость и биоактивность с целью реализации в имплантационной хирургии [522,528,529]. Такие слои должны обеспечивать контроль процесса биодеградации магниевого сплава для повышения эффективности и безопасности его применения. К методам формирования функциональных покрытий относятся: анодирование (в том числе образование ПЭО-слоев [41,269,530–534]), создание химических конверсионных покрытий (в том числе Са–Р-покрытий, содержащих НА) [535,536]) и золь-гель покрытий [537] (рис. 3.52) [15].

В настоящее время существует несколько компаний (BIOTRONIK, Magmaris®; Syntellix AG, Magnezix®; U&i Corporation, Resomet®) (см. [538–540]), которые производят сертифицированные коммерчески доступные имплантаты из магниевого сплава. Они используют имплантаты из высокочистого магния (99,99 %), сплава Mg–Ca или Mg–Y–RE– Zr [541] для лечения переломов костей и стеноза сосудов [542]. Насколько нам известно, эти компании не применяют вышеуказанные способы формирования покрытия. Однако эти материалы для имплантатов также имеют защитные слои на своей поверхности, предназначенные для снижения скорости деградации и повышения биоактивности материала. Например, в магниевых скаффолдах, произведенных Magmaris®, используется система с двойным покрытием, включающая активный биорезорбируемый слой, содержащий поли(l-лактид) (см., например, [538]).

Для надежной защиты от коррозионной деградации магния и его сплавов используют плазменное электролитическое оксидирование [49,81,86,88,145,263,283,543–550], которое позволяет создавать слои широкого спектра по составу, микроструктуре, пористо-



Рис. 3.52. Возможные способы защиты сплавов магния для практического применения в медицине [15] сти и шероховатости, изменяя состав водных электролитов и параметры режима ПЭО [40,41,87,96,110,113-115,117,131,284,551–560]. Преимущество метода ПЭО состоит в его технологичности, экологичности. а также универсальности. В отличие от прочих методов нанесения биоактивных покрытий, рост защитного ПЭО-слоя происходит в двух направлениях на границе раздела фаз электрод/электролит, что обеспечивает повышенную адгезию формируемого покрытия к металлической подложке [561-563]. Существуют работы, посвященные изучению влияния различных добавок в электролит на состав и свойства образующихся ПЭО-покрытий [564-567]. Так, результаты испытаний в биологически активном тестовом растворе на основе DMEM [474] показали для образца с фторсодержащим ПЭО-покрытием бо́льшую концентрацию клеток, хорошо связанных с поверхностным слоем, в сравнении с образцом с покрытием, сформированным в электролите без добавки фторид-ионов. Исследуется также влияние параметров режима оксидирования на состав и морфологию, а следовательно, и свойства полученных поверхностных слоев [568,569]. Установлено, что изменение параметров режима позволяет не только контролировать скорость деградации покрытий, но и повышать их биологическую активность.

Известно, что, благодаря сходному составу с неорганическими компонентами натуральной кости, наилучшей биосовместимостью обладают кальций-фосфатные ПЭО-покрытия [570]. Метод ПЭО позволяет получить в одну стадию Са-Р-содержащие биоактивные слои, которые могут способствовать адгезии/пролиферации клеток, что особенно важно для биомедицинского применения. Ведутся исследования, посвященные вхождению Са и Р из электролита в ПЭО-покрытие на магниевых сплавах [571,572]. Методом ПЭО сформировано покрытие состава MgO-Na₄Ca(PO₃)₆ на поверхности технически чистого магния [563]. Известно, что гидроксиапатит (Са, (PO,), (OH),) является основным неорганическим соединением естественной кости. Поэтому проводятся работы по синтезу НА в составе покрытия во время ПЭО-процесса [573–575]. Авторы работы [413] сформировали ПЭО-покрытия на подложке из Mg в щелочно-фосфатном электролите, содержащие частицы гидроксиапатита. В статье [574] были получены гидроксиапатитсодержащие покрытия на поверхности сплава AZ31 путем микродугового оксидирования при различных значениях прикладываемого напряжения. Было показано, что значения толщины и шероховатости, уровень пористости/дефектов покрытий увеличивались с повышением напряжения. Интенсивность пиков на РФА-диаграмме, соответствующих НА, также возрастала с увеличением напряжения (рис. 3.53). В работе [10] включение НА было достигнуто *in situ* в процессе ПЭО на сплаве системы Mg–Mn–Ce в электролите, содержащем глицеро-

фосфат кальция. В работе [546] сформировали на сплаве AM50 Мg-гидроксиапатитсодержащие ПЭО-слои с шероховатостью поверхности, желательной для применения материала в качестве имплантатов в сфере биомедицины.

Кальций-фосфатные слои (в том числе гидроксиапатитсодержащие), сформированные с использованием метода ПЭО, могут обеспечить необходимую биосовместимость имплантатов и ускорить процесс остеогенеза [576–578]. Однако, учитывая период полного восстановления костной ткани (14–17 недель), уровня защитных свойств кальций-фосфатных ПЭО-покрытий недостаточно для обеспечения необходимой коррозионной



Рис. 3.53. Рентгенограммы ПЭО-покрытий, сформированных в щелочном электролите, содержащем 6 г/л NaOH и 6,3 г/л С₃H₇CaO₆P, в потенциодинамическом режиме в течение 120 с до выхода на конечное напряжение: 250 B (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500 B (е) с последующей потенциостатической выдержкой в течение 10 мин [574]

стойкости в течение всего периода реабилитации. Это обусловлено тем, что проникновение жидкости человеческого тела к металлической подложке через имеющиеся в структуре покрытия поры и микродефекты (участки инициирования коррозионных процессов) может привести к существенному повышению электрохимической активности металла и дальнейшей потере механической целостности имплантата. По этой причине такие Са–Р-содержащие покрытия не защищают сплав Mg в должной степени от коррозионной деградации.

ПЭО-покрытия на Mg-сплавах, благодаря хорошей адгезии к металлу и барьерным (защитным) свойствам, а также оптимальной для адгезии и роста клеток морфологии, могут быть использованы в качестве матрицы [511] для формирования композиционных покрытий. Представляя собой пористый керамикоподобный материал, ПЭО-слой является хорошей основой для нанесения полимера с целью дальнейшего улучшения коррозионных характеристик [24,294]. Использование полимеров в качестве компонента, импрегнируемого в поры внешней части покрытия и формирующего на поверхности защищаемого материала композиционной слой, является эффективным способом улучшения и контроля кинетики биорезорбции материалов на основе магния в биологических средах. Такие покрытия призваны обеспечить контролируемую скорость растворения магниевого сплава.

В работе [554] методом ПЭО предварительно обрабатывали образцы магниевого сплава для формирования гидрофобных покрытий. В [560] получили многослойные «мяг-



Рис. 3.54. СЭМ-изображения, отражающие морфологию поперечных шлифов и поверхности (представлены на вставках) различных покрытий: эпоксидный слой (трехкратное окунание) (МЕЗ) (а), ПЭО-покрытие + эпоксидный слой (однократное окунание) (РЕ1) (б), ПЭО-покрытие + эпоксидный слой (трехкратное окунание) (РЕЗ) (в), а также измеренные значения толщины базовых и гибридных покрытий (г), сформированных на магнии [560]
ко-твердые» ("soft-hard") покрытия на подложках из магния, используя заполнение пор ПЭО-покрытия полимером на основе эпоксидной смолы (рис. 3.54).

В работе [579] авторы использовали хитозан и полиэлектролитные мультислои на основе поли(стиролсульфоната) для герметизации ПЭО-покрытия на сплаве магния WE43 с использованием метода послойной самосборки (LBL – layer-by-layer self-assembly technique). Показано, что нанесение такого покрытия снижает интенсивность растворения сплава (рис. 3.55) и может быть эффективным способом модификации поверхности магниевых сплавов в соответствии с требованиями, применяемыми к биоматериалам. В другой работе [578] кальций-фосфатные композиционные покрытия были сформированы электрофоретическим осаждением смеси хитозана с НА на предварительно обработанном методом ПЭО сплаве AZ91D с последующей выдержкой в PBS-растворе при температуре 37 °C в течение 5 дней для формирования внешнего конверсионного слоя. Показано, что полученное композиционное хитозансодержащее покрытие защищает сплав Mg от коррозии и в модифицированном растворе SBF.

Тем не менее исследований, посвященных импрегнированию ПЭО-покрытий биоинертными полимерами для применения в биомедицинской отрасли, мало. Практически отсутствуют работы, нацеленные на формирование биологически активных покрытий, ускоряющих остеогенез, но при этом существенно замедляющих биорезорбцию магния.



Рис. 3.55. Поляризационные кривые (a) и изменение объема выделившегося водорода во времени (б) для сплава магния WE43 без покрытия, с ПЭО-покрытием, с ПЭО-покрытием и пленкой, полученной методом послойной самосборки (LBL) [579]

К настоящему времени накоплен большой объем данных по установлению взаимосвязи состава и структуры покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплавов магния, с их электрохимическими и механическими свойствами. Однако для создания таких покрытий на биорезорбируемых имплантационных материалах необходимы фундаментальные исследования влияния состава и структуры наносимых поверхностных слоев на механизм коррозии биорезорбируемого материала в средах, имитирующих условия пребывания имплантата в организме человека с учетом влияния множества факторов, включая ионный состав и буферную емкость, сорбцию протеинов, жизнедеятельность клеток и т.п.

3.6 Контроль процессов биодеградации магниевого сплава МА8 с помощью ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий

Перспективно в плане повышения коррозионной стойкости магниевого сплава и биологической активности имплантационного материала использование метода плазменного электролитического оксидирования для создания кальций-фосфатных покрытий. Улучшить защитные антикоррозионные свойства таких слоев можно путем формирования композиционного биоактивного покрытия. Такой гибридный модифицированный полимером слой предотвращает доступ коррозийной среды к подложке из сплава Mg и в то же время увеличивает скорость роста костной ткани. Контроль над деградацией имплантата из магниевого сплава создает новые возможности персонализированной ортопедии для лечения травм костей [15,314]. Предлагаемый подход, ранее не использованный в применении к гетерогенным системам на базе ПЭО, сочетает в себе модификацию поверхности магниевого сплава и улучшение барьерных свойств ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия.

Одна из задач, решаемых в работе, состояла в импрегнировании ультрадисперсным политетрафторэтиленом ПЭО-покрытия, содержащего гидроксиапатит (НА). Стоит отметить, что Всемирная организация здравоохранения признала, что ПТФЭ не является канцерогеном для человека [580]. УПТФЭ – биоинертный полимер [581–587], который хорошо совместим с организмом человека и может обеспечивать контролируемую скорость деградации имплантата из магниевого сплава. Разработка методов формирования на магниевых сплавах биоактивных покрытий проводилась с контролем их электрохимических характеристик, а также с определением морфологической структуры, состава и гетерогенности формируемых слоев.

При исследовании поведения магниевого сплава MA8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (разделы 3.2, 3.3) было показано, что с учетом особенностей используемой агрессивной среды и различных механизмов коррозии целесообразно проводить электрохимические испытания образцов из Mg-сплавов, перспективных для биомедицинского применения, в физиологических средах, а не в простом растворе NaCl. Был установлен и описан механизм коррозионной деградации сплава MA8 в MEM: локальный рН на поверхности образца не превышал ($8,5 \pm 0,6$), а основной продукт, образующийся в составе поверхностной пленки, был магнийзамещенный гидроксиапатит.

В данном разделе впервые изучено электрохимическое поведение многофункциональных активных защитных ПЭО-покрытий с полимерной обработкой и без нее на образцах из магниевого сплава в условиях *in vitro* в синтетической среде для культивирования клеток MEM.

Активный контроль за процессом разрушения в среде МЕМ образцов магниевого сплава с покрытием осуществляли с использованием взаимодополняющих независимых методов исследования, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), потенциодинамическая поляризация (PDP), измерение электродного потенциала (ОСР) [84,87,588] и локальные электрохимические методы (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) [161,170].

Формирование и характеристика состава сформированных покрытий

В данных экспериментах образцы из деформируемого магниевого сплава MA8 обрабатывали методом ПЭО в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид на-



Рис. 3.56. Типовые зависимости изменения значений напряжения U и тока I в процессе плазменного электролитического оксидирования





трия и силикат натрия (ГФ-электролит): (C₃H₇O₆P)Ca₂·H₂O, 25 г/л; NaF, 5 г/л; Na₂SiO₃, 8 г/л [269]. Оксидирование в ГФ-электролите проводили с использованием импульсного биполярного режима ПЭО [10,269]. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при 380–420 В, катодная – в гальванодинамическом режиме, при котором ток изменялся от 11 до 6 А (изменение плотности тока составило от 1,3 до 0,8 А/см²) со скоростью развертки 0,045 А/с. Время оксидирования 110 с. Частота поляризующего сигнала 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Отношение длительности анодного и катодного импульсов равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Типовые зависимости изменения параметров оксидирования во времени представлены на рис. 3.56.

Для определения состава ПЭО-слоя, сформированного на поверхности магниевого сплава МА8, был проведен рентгенофазовый анализ покрытия на дифрактометре SmartLab (рис. 3.57). Из-за низкой отражающей способности поверхностного слоя РФА показал пики высокой интенсивности, характерные для магния, находящегося в составе сплава. ПЭО-слой состоит из MgO (периклаз), Mg₂SiO₄ (форстерит), гидроксиапатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) и силиката натрия-магния (Na₂MgSiO₄). Наличие НА в образце с ПЭО-покрытием указывает на его вероятную биологическую активность по сравнению с ранее изученными ПЭО-слоями, сформированными в Si-F-электролитах [589].

3.6.1 Исследования локальными методами SVET/SIET коррозионной активности сплава MA8 с ПЭО-покрытием

Для установления процессов образования дефектов и питтингов в ПЭОслое, а также для описания характеристик физико-химических процессов, происходящих на исследуемом образце, использовали локальные методы (SVET и SIET) (на установке Applicable Electronics, США). Методология проведения SVET- и SIET-тестов подробно описана в разделе 1.2. Ионоселективный микроэлектрод откалиброван в среде МЕМ при фиксированном значении pH в соответствии с уравнением Нернста, угол наклона электродной функции (56,0 ± 0,7) мВ/pH.

Активная исследуемая площадь образца сплава Mg MA8 с ПЭО-покрытием составила 5,7 мм². Полученные результаты были проверены дважды на аналогичных образцах. Все SVET- и SIET-карты содержали 1764 экспериментальные точки (сетка данных 42 × 42). Образцы, обработанные методом ПЭО, испытывали в среде MEM при потенциале свободной коррозии. Измерения SVET/SIET проводили в течение 3 сут выдержки образцов в MEM. Для моделирования условий эксперимента, наиболее близко имитирующих движение среды в теле человека, раствор в ячейке SVET/SIET непрерывно обновляли с использованием перистальтического насоса со средней скоростью 1–1,5 мл/мин согласно схеме, представленной на рис. 3.7а.

На рис. 3.58 показана исследуемая область обработанного методом ПЭО образца на разных этапах изучения материала, в том числе перед проведением исследований методами SVET/SIET (рис. 3.58 а, б).



Рис. 3.58. Оптические изображения исследуемой области образца, обработанного методом ПЭО: после ограничения воском (а), после установки образца в электрохимическую ячейку для проведения исследований методами SVET/SIET (исследуемая область отмечена рамкой) (б), через 6 ч выдержки образца в среде MEM (в), в конце электрохимических испытаний после удаления из MEM (г)

Небольшие изменения плотности тока и pH были обнаружены через 1 ч после выдержки образца (рис. 3.59 а, г). Через 6 ч зафиксированы первые признаки разрушения покрытия (рис. 3.59 б, д). В то же время визуально в этот период не были зафиксированы дефекты, питтинги или другие изменения поверхности ПЭО-покрытия (рис. 3.58в). Локальные плотность тока и pH продолжали увеличиваться в ходе выдержки образца в МЕМ за счет коррозии сплава Mg в результате деградации ПЭО-слоя (рис. 3.59 в, е). После 30 ч коррозионная активность сплава с покрытием, по данным SVET/SIET, практически не изменялась до конца эксперимента. Оптическое изображение поверхности образца после удаления среды MEM (рис. 3.58г) подтверждает образование дефекта на участке



Рис. 3.59. 3D-карты распределения плотности тока – SVET (а, б, в) и pH – SIET (г, д, е) для образца с ПЭО-покрытием через 1 (а, г), 6 (б, д) и 30 ч (в, е) выдержки в растворе MEM

ПЭО-покрытия, где методами SVET и SIET была зафиксирована высокая электрохимическая активность. Цветовая неоднородность зоны дефекта на SVET-карте (рис. 3.59 б, в) указывает на наличие катодной зоны внутри анодной за счет присутствия гальванопары, ускоряющей процесс коррозии и деградации материала.

Эволюция значений локальных pH_{max} и pH_{min} для образца с ПЭО-покрытием в течение 72 ч, установленная с использованием метода SIET, представлена на рис. 3.60. До момента образования дефекта среднее значение pH было равно 7,4 ± 0,2. После формирования дефекта значения pH не превышали 9,0, что соответствует величине водородного показателя среды MEM для сплава MA8 без покрытия, приведенной в разделе 3.2.1. Значения pH_{max} и pH_{min} для образца, обработанного методом ПЭО, в MEM изменялись в диапазоне 7,5–9,0 и 6,3–8,3 соответственно. Более низкие значения pH для сплава магния в MEM по сравнению с величинами для образца в NaCl (pH около 10–11) являются результатом об-



Рис. 3.61. СЭМ-изображение зоны питтинга образца с ПЭО-покрытием после 72 ч выдержки в МЕМ и ЭДС-анализ образовавшихся продуктов коррозии

разования гидроксиапатитоподобного защитного слоя, который стабилизирует локальный pH (значения не превышают 9,0) [361].

Морфология и химический состав разрушенной коррозией поверхности образца с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-теста в MEM были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN (Vega3 SB, Чешская Республика) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. СЭМ-изображение зоны дефекта, полученное при ускоряющем напряжении 10 кВ с помощью SE-детектора, после 72 ч исследования методами SVET/SIET (рис. 3.61) иллюстрирует интенсивное распространение коррозии и деградацию покрытия с образованием Са–Р-содержащих продуктов, это согласуется с данными ЭДС.

Таким образом, остеогенерирующее биологически активное ПЭО-покрытие выполняет две функции: снижает электрохимическую активность магниевого имплантата, с одной стороны, и ускоряет образование костной ткани, с другой, выравнивая скорости растворения магния и костеобразования. В то же время, согласно результатам эксперимента, шести часов защиты образца до момента формирования питтинга и последующего нарушения целостности покрытия недостаточно для обеспечения необходимого срока службы материала, предназначенного для использования в качестве имплантата. Следовательно, необходимо применять дополнительную обработку поверхности, чтобы обеспечить строго определенную скорость деградации магниевого сплава, особенно в начальный послеоперационный период выздоровления.

3.6.2 Топография поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (данные СЭМ и OSP)

Для улучшения коррозионной стойкости материала в агрессивной среде пористую часть ПЭО-покрытия импрегнировали ультрадисперсным политетрафторэтиленом. При этом помимо повышения защитных свойств Mg-сплава, обработанного методом ПЭО, необходимо было сохранить биологическую активность ПЭО-покрытий, содержащих НА, после обработки полимером. Ранее [10] мы использовали трибоэлектрический способ нанесения УПТФЭ на поверхность предварительно обработанного методом ПЭО сплава магния для улучшения коррозионной стойкости материала. Затем [590] нами было установлено, что формирование на магниевых сплавах полимерсодержащих покрытий методом электрофоретического осаждения УПТФЭ (EPD) обеспечивает трехкратное снижение плотности тока коррозии и двукратное снижение износа по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, полученным в силикатно-фторидном электролите. Однако для обработки полимером биологически активных гидроксиапатитсодержащих ПЭО-слоев на поверхности сплава магния метод ЕРD ранее не применялся. В данной работе впервые получены биоактивные композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные с использованием метода электрофоретического осаждения УПТФЭ на образцах из магниевого сплава.

Модификацию ПЭО-покрытия проводили с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена из водной суспензии, содержащей частицы УПТФЭ в концентрации 30 г/л, смачивающий агент (ОП-10, 1 г/л) и анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ, додецилсульфат натрия, 0,5 г/л). АПАВ добавляли для придания заряда частицам. ЕРD проводили в потенциостатическом режиме при 200 В в течение 25 с [590]. Финальной стадией формирования покрытия была термическая об-



Рис. 3.62. СЭМ-изображения базового ПЭО- (а) и композиционного (б) покрытий



работка образцов при 315–350 °C в течение 10–15 мин. После термообработки образец с полимерсодержащим покрытием охлаждали в естественных условиях до 25 °C.

Для установления изменения морфологии поверхности образца после формирования ПЭО-покрытия и композиционного слоя выполнен СЭМ-анализ (рис. 3.62) с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 10 кВ. В результате обработки полимером поверхность покрытия стала более гладкой и однородной по сравнению с ПЭО-слоем, имеющим много пор – возможных мест инициации коррозии. УПТФЭ проникает в поры и образует дополнительный барьер, который обеспечивает более низкую коррозионную активность композиционного покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Топография поверхности ПЭО и композиционных покрытий, выполненная с использованием метода OSP (бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии), представлена на рис. 3.63.

Параметр шероховатости S_a (среднее по площади арифметическое значение отклонений профиля в пределах базовой линии), рассчитанный по экспериментальным данным (рис. 3.63), составил (10,8 ± 0,9) мкм для ПЭО-слоя (рис. 3.63а) и (7,8 ± 0,5) мкм для полимерсодержащего покрытия (рис. 3.636). Полученный результат подтверждает сглаживание поверхности в результате электрофоретического осаждения УПТФЭ.

3.6.3 Электрохимическое поведение образцов с ПЭОи композиционным покрытием в среде МЕМ

Электрохимическое поведение образцов сплава магния MA8 с покрытием исследовали в среде MEM методами EIS и PDP с помощью электрохимической системы 12558WB. Методика проведения традиционных электрохимических испытаний детально описана в разделах 2.2.1 и 3.3.1. Были использованы пластины из магниевого сплава MA8, обработанные методом ПЭО, размером 15 × 20 × 1,5 мм. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод Hg/Hg₂Cl₂, KCl (HKЭ). Перед проведением испытаний методами EIS и PDP образцы выдерживали в среде MEM в течение 1 ч для достижения состояния равновесия.

На рис. 3.64 представлена эволюция значений электродного потенциала для образцов без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием, в течение 118 ч выдержки в среде МЕМ. Образец без покрытия показывает самые низкие значения потенциала среди других образцов. Эти величины меняются со временем, что указывает на непрерывный процесс образования и разрушения слоя продукта коррозии [391]. Для образца, обработанного методом ПЭО, наблюдался тренд увеличения потенциала, при этом фиксируемые значения не сильно изменялись в течение времени выдержки. Это результат более низкой скорости растворения сплава по сравнению с чистым материалом, что обеспечивает более низкую скорость образования продуктов коррозии и стабильность покрытия в агрессивной среде. Наибольшие значения ОСР были зарегистрированы для образца с полимерсодержащим покрытием. Значения изменялись в течение эксперимента от –0,5 до 0,1 В относительно НКЭ. Тенденция изменения ОСР для композиционного покрытия соответствует процессу частичного проникновения среды МЕМ через некоторые не полностью запечатанные поры. Такая проницаемость покрытия не является значительной, что подтверждается более высокими значениями потенциала по сравнению с величи-



Рис. 3.64. Изменения электродного потенциала для образцов из сплава МАВ без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием в растворе МЕМ в течение 118 ч



Рис. 3.65. PDP-кривые для исследованных образцов из сплава MA8 без покрытия и с покрытиями в растворе MEM

ной данного параметра для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. Тем не менее полученное композиционное покрытие обеспечивает контакт среды с биоактивным ПЭО-слоем на поверхности сплава, т.е. будет способствовать как остеогенезу, так и контролируемому разрушению имплантата в течение периода выздоровления.

Испытания методом PDP проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации Mg-сплава с покрытием в растворе MEM. Образцы, обработанные ПЭО, поляризовали в анодном направлении от $E = E_c - 350$ мВ до $E = E_c + 900$ мВ. Для оценки коррозионных свойств исследуемых образцов были установлены потенциал коррозии E_c и плотность тока коррозии I_c . I_c рассчитывали с использованием катодного угла наклона тафелевской кривой, β_c , и прямой горизонтальной линии, проведенной через E_c [392,393,474].

РDР-кривые (рис. 3.65) свидетельствуют, что ПЭО-слой несколько повышает защитные свойства сплава Mg: величина плотности тока коррозии снизилась с $9,2\cdot10^{-6}$ до $5,4\cdot10^{-6}$ А/см² (табл. 3.9) по сравнению с образцом без покрытия. Композиционное покрытие обладает лучшими защитными свойствами: плотность тока коррозии снизилась до $7,6\cdot10^{-10}$ А/см². Для образцов без покрытия и обработанных методом ПЭО анодные кривые характеризуются резким увеличением плотности тока при потенциале около -1,5 В, что является результатом питтингообразования в защитном слое и деградации покрытия и согласуется с данными SVET/SIET (рис. 3.58, 3.59). Анодная кривая без перегиба для образца с композиционным покрытием говорит о высоком уровне защиты от коррозии и отсутствии питтингообразования.

Таблица 3.9

1 1	1 1.0	1 1	
Образец	<i>I</i> _с , А/см²	$E_{\rm C}$, В отн. Hg/Hg ₂ Cl ₂	<i>−</i> β _с , мВ/декада
Без покрытия	9,2·10 ⁻⁶	-1,67	256
С ПЭО-покрытием	5,4·10 ⁻⁶	-1,57	218
С композиционным покрытием	7,6·10 ⁻¹⁰	-0,18	395

Основные электрохимические параметры исследуемых образцов в МЕМ

Для получения информации об изменении барьерных свойств образцов в результате обработки поверхности, а также о деградации границы раздела покрытие/подложка при выдержке в среде MEM использовался метод EIS. Спектры EIS снимали в частотном диапазоне 0,1 МГц – 0,1 Гц (логарифмическая развертка 10 точек на декаду). Образцы выдерживали в течение 1 ч в MEM для достижения стационарного состояния, последнее измеренное значение потенциала поддерживалось потенциостатически при записи импедансного спектра. Тесты EIS проводили каждые 2 ч в течение 107 ч.

Эволюция импедансных спектров в течение 107 ч выдержки в МЕМ образцов с покрытиями показана на рисунках 3.66 и 3.67, содержащих диаграммы рассеяния экспериментальных значений и расчетные кривые. Экспериментальные данные на рисунках представлены символами, расчетные кривые, полученные с использованием эквивалентных электрических схем (рис. 3.68), – в виде линий. Для построения расчетных кривых использованы параметры, приведенные в табл. 3.10 и 3.11. Поведение импедансных спектров в МЕМ для сплава МА8 без покрытия подробно описано в разделе 3.3.1.

Для образца с композиционным покрытием спектр EIS в первый час выдержки представлен тремя временными константами (рис. 3.67, 3.68б). Первые две связаны с наличием пористого и беспористого слоев, а третья обусловлена полимерной пробкой УПТФЭ в порах ПЭО-покрытия, образующейся в результате электрофоретического осаждения. В ходе выдержки образца остаются только две временные константы. Это связано с изменением



морфологии композиционного покрытия за счет образования и осаждения продуктов коррозии с последующим запечатыванием пор (рис. 3.68в). Изменение морфологии отражено на рис. 3.67б: фазовый угол на самой низкой частоте смещается в область отрицательных значений от -6° до -31° , что является следствием более емкостного характера покрытия благодаря частичному закрытию дефектов поверхности. Следовательно, спектры EIS для композиционного покрытия отображают только две временные константы за счет деградации защитного слоя и образования продуктов коррозии (рис. 3.68в).

Импедансные спектры, представленные на рисунках 3.66 и 3.67 (кроме первого для композиционного покрытия), были описаны с использованием последовательно-параллельного соединения двух *R*–*CPE*-цепочек [40,280,294,352,363,414–419], где первая в высокочастотном диапазоне отвечает за пористую часть покрытия с осажденными в порах продуктами коррозии (R_1 –*CPE*₁), а вторая, в низкочастотной области, описывает беспористую часть покрытия (R_2 –*CPE*₂), включая слой УПТФЭ внутри пор (рис. 3.68 а, в). Дополнительная третья временная константа (R_3 –*CPE*₃), видимая на начальной стадии выдержки, отвечает за поры, запечатанные полимером (рис. 3.686; табл. 3.10).

Результаты моделирования спектров EIS (рис. 3.66, 3.67) представлены в таблицах 3.10 и 3.11, где R_1 и R_2 – сопротивление пористой и беспористой части покрытия. *СРЕ* (элемент постоянного сдвига фаз) был использован вместо идеальной емкости [24,48,87,275,279,280]. Параметры Q и n представляют собой коэффициент *СРЕ* и показатель степени *СРЕ* соответственно. Все импедансные спектры были смоделированы при



Рис. 3.67. Эволюция импедансных спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в ходе выдержки образца из магниевого сплава МА8 с композиционным покрытием в среде МЕМ



Рис. 3.68. Схема границы раздела электрод/электролит и используемые ЭЭС для базового ПЭОслоя (а) и полимерсодержащего покрытия до (б) и после деградации (в)

низком значении хи-квадрата ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$), что указывает на высокую степень совпадения экспериментальных результатов и теоретических представлений. Чтобы установить изменение толщины пористого и беспористого слоев покрытий в процессе выдержки в среде MEM, была рассчитана эффективная емкость (*C*) с учетом значений параметров элемента постоянного сдвига фаз, *Q* и *n* в соответствии с уравнением (3.4) [391,406,411].

Таблица 3.10

Эволюция расчетных параметров для образцов сплава магния МА8 с композиционным покрытием в течение первого часа выдержки в МЕМ

CPE ₁							
Q ₁ (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n	R ₁ (Ом∙см²)	С ₁ (Ф/см²)	$Q_2 (CM \cdot CM^{-2} \cdot C^n)$	n	<i>R</i> ₂ (Ом∙см²)	С ₂ (Ф/см²)
1,5×10 ⁻¹⁰	0,85	2,0×10 ⁶	3,6×10 ⁻¹¹	1,9×10⁻ ⁸	0,46	1,5×10 ⁷	4,5×10⁻ ⁹

CPE ₃				
Q ₃ (См∙см ⁻² ∙с ⁿ)	n	R ₃ (Ом∙см²)	С ₃ (Ф/см²)	
1,8×10⁻ ⁸	0,41	2,5×10 ⁶	2,1×10 ⁻¹⁰	

Таблица 3.11

Эволюция расчетных параметров для образцов сплава магния МА8 с ПЭО- и композиционным покрытием во время выдержки в МЕМ

Время выдержки, ч	CPE ₁		$\begin{array}{c c} & R_1 & C_1 \\ \hline n & (OM \cdot CM^2) & (\Phi/CM^2) \end{array}$	C	CPE ₂		<i>R</i> ₂ (Ом∙см²)	С ₂ (Ф/см²)
	Q ₁ (См∙см ⁻² ∙с ⁿ)	n		Q ₂ (См∙см ⁻² ∙с ⁿ)	n			
Сплав с ПЭС	-покрытием							
1	3,4.10-6	0,77	0,4·10 ³	4,7.10-7	9,4.10-6	0,72	6,6·10 ³	3,2.10-6
24	6,4·10 ⁻⁶	0,53	1,2·10 ³	8,5·10 ⁻⁸	9,5.10-6	0,82	1,2·10 ⁴	5,9·10 ⁻⁶
48	4,9·10 ⁻⁶	0,54	2,3·10 ³	1,1·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁵	0,72	1,3.10⁴	5,8·10 ⁻⁶
72	7,1·10 ⁻⁶	0,57	2,1·10 ³	3,0.10-7	8,3·10 ⁻⁶	0,80	1,6·10⁴	5,0·10 ⁻⁶
96	5,1·10 ⁻⁶	0,58	1,7·10 ³	1,6.10-7	8,9.10-6	0,81	2,1.104	6,0·10 ⁻⁶
Сплав с комг	озиционным	покрып	пием					
24	3,0×10 ⁻¹¹	0,95	3,7×10 ⁷	2,1×10 ⁻¹¹	2,4×10 ⁻¹⁰	0,54	3,0×10 ⁹	1,8×10 ⁻¹⁰
48	2,4×10 ⁻¹¹	0,96	5,2×10 ⁷	1,8×10 ⁻¹¹	1,5×10 ⁻¹⁰	0,53	9,4×10 ⁹	2,0×10 ⁻¹⁰
72	3,4×10 ⁻¹¹	0,94	2,3×107	2,1×10 ⁻¹¹	4,4×10 ⁻¹⁰	0,51	1.6×10 ⁹	3,1×10 ⁻¹⁰
96	2,9×10 ⁻¹¹	0,95	4,9×10 ⁷	2,0×10 ⁻¹¹	2,5×10 ⁻¹⁰	0,54	4,2×10 ⁹	2,6×10 ⁻¹⁰

Изменение параметров *C* и *R* подтверждает процесс запечатывания пор продуктами коррозии, а также деградацию и удаление этих продуктов из пор (табл. 3.10, 3.11). Этот процесс, как было показано в разделе 3.3 для сплава без покрытия, является динамическим. Периоды роста слоя продуктов коррозии внутри пор на границе раздела покрытие/ подложка и его разрушения будут продолжаться до тех пор, пока компоненты MEM не будут полностью израсходованы и не произойдет коррозия образца, как в среде NaCl.



Рис. 3.69. Изменение модуля импеданса (|Z|_f=0,1 Гц) в ходе 10⁷ ч выдержки образцов без покрытия и с защитными слоями в среде МЕМ

После 96 ч выдержки образца в МЕМ полное сопротивление $(R_1 + R_2)$ ПЭО-покрытия было равно 22,3 кОм·см², тогда как сопротивление композиционного покрытия было более чем на 5 порядков выше – 4,2 ГОм·см². Это говорит о значительном повышении защитных свойств образца после обработки ПЭО-слоя полимером, что также подтверждается PDP-испытаниями (рис. 3.65).

Как было показано в предыдущих разделах главы, анализ эволюции модуля импеданса, измеренного на самой низкой частоте, предоставляет дополнительную информацию о коррозионном поведении материала в агрессивной среде и основ-

ных стадиях изменения состояния защитного слоя. Тенденции изменения в ходе 107 ч выдержки образцов в среде МЕМ модуля импеданса ($|Z|_{f=0.1\Gamma_R}$) (рис. 3.69) и электродного потенциала (рис. 3.64) схожи. Значение модуля импеданса для образца без покрытия при выдержке до 54 ч увеличилось благодаря образованию слоя продуктов коррозии, а затем уменьшилось за счет разрушения частично защищающей поверхностной пленки. Кривая для образца с ПЭО-покрытием отражает его стабильность в агрессивной среде по сравнению с образцом без покрытия. В течение 107 ч выдержки образца, обработанного методом ПЭО, значения модуля увеличились с $0,7\cdot10^4$ до $2,5\cdot10^4$ Ом·см². Для образца с композиционным покрытием модуль импеданса имеет наибольшие значения, периодически увеличивающиеся (до $5,4\cdot10^9$ Ом·см²) и уменьшающиеся (до $1,7\cdot10^7$ Ом·см²) в процессе выдержки. Это свидетельствует, с одной стороны, о высоких защитных свойствах образца, с другой – о структурных особенностях покрытия, следствием которых является проникновение МЕМ сквозь не полностью запечатанные поры до беспористой части ПЭО-слоя.

Таким образом, сформированное на магниевом сплаве МА8 функциональное пористое кальций-фосфатное ПЭО-покрытие имеет ограниченные барьерные свойства. Лучшими защитными свойствами обладает композиционное полимерсодержащее покрытие, которое было сформировано с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена на предварительно обработанный ПЭО магниевый сплав: $|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_{II}} = 5,5 \cdot 10^3 \ Om \cdot cm^2$, $I_C = 9,2 \cdot 10^{-6} \ A/cm^2 - для сплава без покрытия; <math>|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_{II}} = 6,9 \cdot 10^3 \ Om \cdot cm^2$, $I_C = 5,4 \cdot 10^{-6} \ A/cm^2 - для ПЭО-покрытия; <math>|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_{II}} = 1,7 \cdot 10^7 \ Om \cdot cm^2$, $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10} \ A/cm^2 - для композиционного покрытия. УПТФЭ проникает внутрь пор, образуя дополнительный барьерный слой и повышая гомогенность поверхности сплава.$

Полученные экспериментальные данные в сочетании с электрохимическим моделированием позволили установить механизм коррозионных процессов, происходящих на границе имплантат с защитным покрытием / МЕМ. Процесс коррозии сплава с композиционным покрытием связан с частичной деградацией его верхнего слоя, содержащего полимерный материал, и запечатыванием пор ПЭО-покрытия коррозионными продуктами. Следовательно, обработка полимером не делает имплантат полностью биоинертным, сохраняется контакт среды с материалом, необходимый для создания контролируемой скорости его разрушения.

3.6.4 Влияние коррозии на морфологию и элементный состав сплава МА8, обработанного методами ПЭО и ЕРD (данные СЭМ–ЭДС)

Изменение морфологии и элементного состава материалов в результате воздействия агрессивной среды и формирования продуктов коррозии исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образцы с покрытием, сформированным электрофоретическим осаждением УПТФЭ из водной суспензии, размером 15 × 20 × 1,5 мм выдерживали в среде МЕМ (pH 7,45) в течение 7 сут. В конце испытаний образцы извлекали из МЕМ, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Поперечные шлифы образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем были изготовлены с использованием оборудования Tegramin-25 по методике, описанной в разделе 2.5. Подготавливались шлифы исходных образцов (до коррозии) и образцов после 7 сут выдержки в среде МЕМ. Образцы, запечатанные в эпоксидную смолу SpeciFix, шлифовали, а затем полировали на композитных MD-дисках.

Микроструктура поверхностных слоев была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Распределение элементов в поверхностных слоях образцов изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки X-MaxN 80.

СЭМ-изображения поперечных шлифов исходного образца с ПЭО-покрытием и образца после 7-дневной выдержки в МЕМ (рис. 3.70) показали, что высокая пористость покрытия создает условия для проникновения агрессивной среды к подложке образца. Это приводит к ее растворению и образованию продуктов коррозии под ПЭО-слоем. Кор-



Рис. 3.70. СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием до (a) и после (б) 7 сут выдержки в среде МЕМ





Рис. 3.71. СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с композиционным полимерсодержащим покрытием до (а) и после (б) 7 сут выдержки в среде МЕМ

розионное воздействие МЕМ способствует также деградации поверхности ПЭО-слоя, что ускоряет доступ среды к магниевому сплаву.

Воздействие агрессивной среды на целостность композиционного покрытия (рис. 3.71) по сравнению с базовым ПЭО-слоем было не столь разрушительно. В структуре полимерсодержащего покрытия меньше дефектов благодаря запечатыванию пор УПТФЭ, которое предотвращает быструю деградацию материала. Граница раздела подложка/покрытие после 7-дневной выдержки (рис. 3.71б) является гладкой, без коррозионных дефектов, в отличие от образца с ПЭО-слоем.

Распределение элементов в ПЭО-слое до и после 7 сут выдержки представлено на рис. 3.72. Базовое оксидное покрытие состоит из фосфора, кальция и кремния. Фосфор равномерно распределен в покрытии, тогда как кальций и кремний сконцентрированы более во внешнем пористом слое. Магний также обнаружен в составе покрытия, но из-за высокой его концентрации в подложке интенсивность цвета, отражающая его распределение в ПЭО-слое, была ниже. Карта для фтора приведена на рис. 3.72 только для сравнения его концентраций в ПЭО-слое и композиционном покрытии (рис. 3.73). Распределение элементов и их более низкая цветовая интенсивность после 7 сут выдержки образца с базовым ПЭО-покрытием свидетельствуют о росте проницаемости защитного слоя и деградации покрытия.

Полимерсодержащее покрытие, как показано на рис. 3.71, имеет меньше дефектов по сравнению с базовым ПЭО-слоем, и, следовательно, подложка сплава менее подвержена коррозионной деградации. Проницаемость композиционного покрытия ниже по сравнению с базовым ПЭО-слоем, что подтверждено распределением элементов и малой деструкцией покрытия даже после 7 сут выдержки (рис. 3.73). Концентрация углерода

Контроль процессов биодеградации сплава МА8 с помощью композиционных покрытий



Рис. 3.72. СЭМ–ЭДС-изображения (верхняя панель) и карты распределения Mg, O, Ca, P, Si, F по поперечному сечению образца сплава магния MA8 с ПЭО-покрытием до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

в композиционном покрытии (рис. 3.73) связана с импрегнацией полимером пористой части ПЭО-слоя, что приводит к улучшению защитных свойств покрытия. Запечатывание пор с помощью УПТФЭ также подтверждается высокой концентрацией и распределением фтора в покрытии до и после выдержки образцов. Следует отметить, что распределение фтора в покрытии повторяет геометрию пор в структуре защитного слоя (рис. 3.71, 3.73). В то же время обработка полимером покрытия не полностью предотвращает его деградацию из-за неполного запечатывания пор.



Рис. 3.73. СЭМ–ЭДС-изображения (верхняя панель) и карты распределения Mg, O, Ca, P, Si, F по поперечному сечению образца сплава магния MA8 с композиционным покрытием до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

Анализ взаимодополняющих результатов исследований образцов с покрытиями методами EIS и PDP и с помощью сканирующей электронной микроскопии позволяет сделать вывод, что композиционное покрытие, полученное в результате EPD-нанесения полимера, не только повышает защитные свойства материала за счет блокирования путей для проникновения коррозионно-активной среды к металлической подложке, но и обеспечивает ее контакт с биоактивным Са–Р-слоем в результате частичной деградации (отслоения) верхнего слоя покрытия, содержащего УПТФЭ. Иными словами, метод EPD обеспечивает высокую защиту сплава магния наряду с сохранением биофункциональности гидроксиапатитсодержащих ПЭО-слоев.

3.6.5 Скорость коррозии сплава с ПЭО- и композиционным покрытием (волюмометрические данные)

Скорость коррозионной деградации магниевого сплава без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием определяли путем измерения объема выделившегося в результате коррозии водорода. Образцы с покрытием размером 15 × 20 × 1,5 мм выдерживали в среде МЕМ (рН 7,45; 500 мл). Тесты на выделение водорода проводили с использованием коррозиметра в течение 7 дней при комнатной температуре [371]. Значения рН раствора измеряли каждые 24 ч. Общая площадь поверхности образцов была равна 35 см². Для имитации процесса обновления среды организма человека и снижения скорости роста бактерий в среде МЕМ раствор обновляли каждые 12 ч. МЕМ перемешивали при скорости (350 ± 100) об/мин. Перед испытанием стеклянное оборудование стерилизовали сухим жаром в сушильной камере при 180 °C в течение 1 ч [372].

На рис. 3.74 показаны изменения суммарного, нормированного на площадь образца, объема выделившегося водорода, а также скорости деградации образцов (рассчитанной по методике раздела 2.4) для магниевого сплава с различным типом поверхности. Очевидно, что в результате 7 сут выдержки образец без покрытия демонстрирует самую высокую скорость деградации со средним значением ($0,042 \pm 0,009$) мл·см⁻²·день⁻¹, ($0,09 \pm 0,02$) мм/год. После ПЭО-обработки скорость коррозии снизилась в два раза – ($0,015 \pm 0,002$) мл·см⁻²·день⁻¹, ($0,031 \pm 0,005$) мм/год. Образец с композиционным покры-



Рис. 3.74. Изменение во времени нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (а) и скорости деградации (б) для магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в течение 7 дней выдержки в среде МЕМ

тием имеет самую низкую скорость – $(0,006 \pm 0,002)$ мл·см⁻²·день⁻¹, $(0,013 \pm 0,003)$ мм/год. Значит, EPD-обработка базового ПЭО-слоя полимером обеспечила материалу лучшую защиту от коррозии. В течение 7 сут выдержки пиковые (максимальные и минимальные) значения скорости деградации были, соответственно, 0,14 и 0,07 мм/год для образца без покрытия; 0,04 и 0,02 мм/год для образца с ПЭО-покрытием и 0,02 и 0,01 мм/ год для образца с композиционным покрытием. Максимальная коррозионная активность образцов была зарегистрирована в первый день испытаний, после чего наблюдалось последовательно повышение, затем снижение активности активности вследствие осаждения и деградации продуктов коррозии в пористой части поверхностного слоя. Значения рН в объеме раствора для каждой системы образцов практически не изменялись в течение эксперимента (7.45 ± 0.08).

Таким образом, экспериментальные результаты показали, что ПЭО-обработка выполняет две функции: снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия гидроксиапатита в составе покрытия. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет регулировать скорость деградации образца. ЕРD-обработка политетрафторэтиленом не изолирует образец полностью, не делает его биоинертным, но создает ограниченный контакт среды с материалом для обеспечения биоактивности имплантата и необходимой скорости его деградации. Модифицированный слой на поверхности биорезорбируемого материала обладает потенциалом для защиты временного имплантата в течение определенного фиксированного периода, предназначенного для лечения травмы.

3.7 Модификация поверхности сплава Mg-0,8Ca методом ПЭО

У сплава магния, легированного кальцием, размер зерна меньше, чем у чистого магния [461], что способствует снижению коррозионной активности за счет повышения равномерности деградации. При этом участки с интерметаллидными фазами Mg₂Ca, как было установлено в разделе 3.4, инициируют коррозионные процессы, образуя микрогальванические пары с α -матрицей магния. Добавление прочих элементов может снизить биосовместимость материала. Например, в случае легирования алюминием его содержание в сплаве не должно превышать концентрацию в сыворотке человеческой крови – 2,1–4,8 мкг/л, во избежание нанесения вреда нейронам и остеобластам [313,433,532]. Значит, для биорезорбируемых металлических материалов (включая магнийсодержащие материалы) легирование не является наиболее оптимальным способом повышения коррозионной стойкости.

Снижение коррозионной активности обеспечивается также при помощи модификации поверхности материала защитными покрытиями. Выбор поверхностной обработки биорезорбируемых материалов оказывает существенное влияние на процесс заживления, адгезию клеток и остеогенез. Учитывая, что временный имплантат должен обладать требуемой механической прочностью и надежно фиксироваться в месте вживления, а также полностью резорбироваться и в некоторых случаях замещаться новой костной тканью [444], модификация поверхности магния должна обеспечить материалу необходимые механические и электрохимические характеристики, а также биоактивность и нетоксичность. Более того, покрытие должно обладать хорошей химической стойкостью и адгезией к материалу подложки, чтобы избежать проникновения и скопления пузырьков водорода у поверхности металла, способствующих интенсификации разрушения [591]. Для обеспечения наилучшей биоактивности и остеоинтеграции наиболее подходящими для формируемых покрытий будут неорганические компоненты человеческой кости – Са, Р, Мд и их соединения, включая гидроксиапатит (НА) [326,592]. По данным работы [593], магний оказывает положительное влияние на активность остеобластов и остеокластов и, как следствие, на рост костной ткани. В свою очередь, высвобождение ионов кальция и фосфора из соединений, входящих в состав поверхностного слоя, образует на границе раздела насыщенный ионный раствор. Высокая концентрация ионов Са и Р способствует миграции к поверхности материала мезенхимальных стволовых клеток, которые впоследствии дифференцируются в остеобласты с последующим формированием коллагеновых волокон для дальнейшего отложения кристаллов костного матрикса. При этом между материалом имплантата и костью пациента осуществляется обмен ионами, часть из которых оседает на коллагеновой матрице, формируя новую костную ткань. Анализ литературных данных, посвященных формированию кальций-фосфатных покрытий, подтверждает их положительное влияние на адгезию и дифференциацию клеток как in vitro, так и in vivo [594]. В литературе представлены разные способы создания кальций-фосфатных покрытий на поверхности нерезорбируемых и резорбируемых имплантационных материалов.

Так, в работе [595] формировали подобное покрытие на поверхности титановой матрицы при помощи импульсного электроосаждения. На поверхности металла образовались пластинчатые и нитевидные структуры фосфата кальция, основными фазами которых были октакальцийфосфат и брушит. В результате проведенных *in vitro* исследований была обнаружена высокая адгезия остеобластоподобных клеток человека SaOS-2.

В работе [596] кальций-фосфатный слой наносили на поверхность магниевого сплава AZ60 методом химической конверсии. Выявлено снижение скорости биодеградации материала *in vivo* в сравнении с материалом без покрытия. Установлено, что для образца с кальций-фосфатным покрытием в качестве имплантата в теле новозеландского белого кролика уже через месяц характерно формирование костной трабекулы на граничном слое. Через 3 мес. имплантации поверхность образца была практически полностью покрыта вновь сформированной остеоидной тканью и костной трабекулой. Для образца без покрытия такие образования были нехарактерны, что подтверждает повышенную биологическую активность Са–Р-покрытий.

Авторами [597] предложен метод двухэтапного формирования кальций-фосфатных слоев на поверхности биомедицинского сплава JDBM системы Mg–Nd–Zn–Zr. Первый этап заключался в формировании слоя брусита методом химического осаждения. Далее образцы обрабатывались в щелочном растворе, содержащем гидрат динатриевой соли кальция этилендиаминтетрауксусной кислоты (($C_{10}H_{12}N_2O_8$)CaNa₂, EDTA-2Na) и дигидрофосфат натрия NaH₂PO₄ при pH раствора, равном 8,2. Затем образцы подвергали низкотемпературной гидротермальной обработке в автоклаве при 70 °C в течение 20 мин, 1 ч, 3, 6 и 12 ч. Для всех образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, количество клеток существенно увеличилось после 3 сут культивирования. При этом отмечается, что для образца, полученного при 1 ч гидротермальной обработки, характерна удлиненная форма клеток, прикрепленных к краям элементов микроструктуры покрытия. На образцах же при 3 и 12 ч гидротермальной обработки получили равномерную дифференциацию клеток с видимым рядом филоподий [597] (динамических узких выступов клеточной плазматической мембраны, заполненных связанными актиновыми филомерика.

В работе [599] формировали слой фторированного гидроксиапатита на титановой матрице при помощи суспензионного плазменного распыления и изучали влияние мощности распыления на микроструктуру и свойства покрытий. Выявлено, что повышение мощности сопровождается увеличением количества разложившихся фаз, кристалличности и размера кристаллов. После выдержки образцов в растворе SBF в течение 5 дней было обнаружено формирование костеподобных апатитов на поверхности материала. Более того, образцы, полученные при 35 кВт мощности распыления, проявляют наибольшую антибактериальную активность против бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [599].

В работе [600] описан способ нанесения на биомедицинский титановый сплав TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) гидроксиапатита из суспензии на основе этилового спирта методом электрофоретического осаждения. В результате эксперимента с серыми крысами *Rattus Norwegicus* было выявлено, что слой гидроксиапатита на поверхности титанового имплантата способствует образованию новой костной ткани, которая характеризовалась большой активностью остеобластов. После двух недель эксперимента на поверхности имплантата образовались хондроциты. На образце же без покрытия обнаружена грануляционная ткань, которая свидетельствует о воспалительных процессах. Это подтверждается существенно более низкими значениями фактора некроза опухоли-альфа для образца с НА-содержащим покрытием, чем для образца без покрытия.

Представленные в работе [601] гидроксиапатитсодержащие слои были сформированы на образцах из титанового сплава Grade V (Ti–6Al–4V) двумя способами. Первый заключался в нанесении слоя гидроксиапатита методом плазменного распыления. Второй способ представлял собой холодное соосаждение порошка гидроксиапатита и апатитного абразива MCD при помощи установки с двумя питателями (подающими механизмами), обеспечивающими одновременное распыление порошков на металлическую подложку. В результате исследований *in vivo* на новозеландских белых кроликах при имплантации было выявлено, что нанесение слоя гидроксиапатита данными способами значительно улучшало остеоинтеграцию образцов.

Как было установлено выше, среди различных способов формирования кальций-фосфатных покрытий наиболее перспективным для магния и его сплавов является плазменное электролитическое оксидирование [602], позволяющее формировать многофункциональные слои на поверхности вентильных металлов. Авторами [568] получено кальций-фосфатное ПЭО-покрытие путем оксидирования магниевого сплава ZK60 в электролите, содержащем моногидрат ацетата кальция (CH₃COO)₂Ca, гидрофосфат кальция CaHPO₄, бифторид аммония NH₄HF₂ и глицерин C₃H₈O₃. В результате были улучшены защитные и биологические свойства образцов. ПЭО-покрытие, имеющее наибольшую толщину и наименьшую пористость, обладало наилучшей коррозионной стойкостью. Данные экспериментов по определению цитотоксичности свидетельствуют о высокой жизнеспособности клеток и, как следствие, нетоксичности полученных покрытий для живых организмов.

Волластонит-кальций-фосфатные покрытия на поверхности технически чистого титана и титанового сплава Ti40Nb были сформированы в работе [603] методом плазменного электролитического оксидирования. Обработка осуществлялась в растворе порошков гидроксиапатита и волластонита на основе 30% ортофосфорной кислоты при pH = 1–2. Было выявлено существенное влияние параметров режима ПЭО на структуру и свойства формируемых поверхностных слоев, а также фиксировались высокая жизнеспособность клеточных культур, инкубированных на поверхности Са–Р-покрытия и их высокая подвижность на границе покрытие/клетка. В работе [604] представлен способ формирования ПЭО-покрытий на биорезорбируемом сплаве Mg–0,8Са в щелочных электролитах, содержащих гидроксид калия КОН, ортофосфат натрия Na₃PO₄·12H₂O, оксид кальция CaO, фторид натрия NaF, метасиликат натрия Na₂SiO₃·5H₂O в различных количествах. Сообщается, что для всех наносимых ПЭО-покрытий характерно формирование биосовместимых соединений, таких как гидроксиапатит и фторапатит. При этом покрытия с высокой шероховатостью ($R_a \ge 3,6$) и высоким содержанием F (~9–11 ат.%) ограничивали формирование структурированного монослоя преостеобластических и эндотелиальных клеток.

Авторами [605] представлен способ формирования ПЭО-слоев на технически чистом магнии, а также сплавах магния систем Mg–Ca и Mg–Ca–Zn в электролите, содержащем цитрат кальция $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 \cdot 4H_2O$, ортофосфат натрия Na_3PO_4 , гидроксид калия KOH, гидрофторид аммония NH_4HF_2 , глицерин $C_3H_8O_3$, триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$ и перекись водорода H_2O_2 . В результате формирования ПЭО-покрытий наблюдалось существенное увеличение коррозионной стойкости всех исследуемых материалов.

Представленный в работе [606] способ формирования биоактивных покрытий на поверхности технически чистого титана осуществлялся в два этапа. На первом этапе образец оксидировали в электролите, содержащем ацетат кальция $Ca(CH_3COO)_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 , дигидроортофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, EDTA-2Na и гидроксид натрия NaOH. Второй этап заключался в ПЭО-обработке образца в том же электролите с добавлением нитрата натрия $NaNO_3$ при изменении концентрации гидроксида натрия NaOH. Сформированное в результате двухэтапной обработки ПЭО-покрытие содержало кальций, фосфор, кремний и натрий. Было выявлено, что на потерю массы образцов, морфологию поверхности и концентрацию элементов в конечном покрытии существенно влияет концентрация NaOH.

В работе [607] представлен способ модификации поверхности магниевого сплава AZ31 в электролите, содержащем дигидроортофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 и гидроксид натрия NaOH. В результате проведения испытаний *in vivo* и *in vitro* было выявлено существенное улучшение коррозионной стойкости образцов после модификации их поверхности методом ПЭО.

Имеющиеся на сегодняшний день исследования посвящены формированию биоактивных ПЭО-покрытий на поверхности нерезорбируемых имплантационных материалов (например, титан и его сплавы) и магниевых сплавов, обработанных в сложносоставных электролитах. Однако мы не нашли публикаций, в которых материал подложки и сформированное покрытие состояли бы исключительно из элементов, входящих в состав костной ткани: Mg, Ca, P. B данном разделе представлен способ модификации поверхности биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в трехкомпонентном электролите и изучены коррозионные свойства сформированного материала.

Анализ коррозионной активности

Электрохимические исследования проводились методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS), а также фиксацией изменения электродного потенциала во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC. В качестве электролита использовалась среда для культивирования клеток млекопитающих, MEM. Площадь исследуемой поверхности составила 1 см². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. Для установления потенциала свободной коррозии E_c образцы выдерживались в растворе в течение 60 мин. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_{\rm C}$ – 0,25В до $E_{\rm C}$ + 0,5В. Значение частоты при снятии импедансного спектра изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность эксперимента в среде МЕМ составила 42 и 104 ч. Импедансные спектры в кратковременном эксперименте (42 ч) записывались каждые 2 ч, а в более длительном в первые 24 ч они записывались через каждые 2 ч, в оставшееся время – каждые 4 ч. Для расчета потенциала коррозии $E_{\rm C}$ и плотности тока коррозии $I_{\rm C}$ использовался метод Левенберга–Марквардта (уравнение 2.66) [298,517]. Моделирование полученных импедансных спектров осуществлялось с использованием предложенных в работе эквивалентных электрических схем (ЭЭС) путем расчета параметров элементов.

Характеристика морфологии и состава ПЭО-покрытий

Исследования проводились на пластинах сплава Mg–0,8Ca размером $15 \times 30 \times 1$ 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 (P1000). Далее образцы были промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °C. Формирование базовых ПЭО-покрытий осуществлялось с использованием установки плазменного электролитического оксидирования с автоматическим программным управлением в ГФ-электролите, согласно методике, представленной в разделе 3.6. Поперечный шлиф исследуемого образца был получен холодной заливкой эпоксидной смолой ViaFix в форму диаметром 30 мм. Далее образец был механически обработан шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000) и отполирован на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25.

Морфология ПЭО-покрытия на кальцийсодержащем сплаве магния и распределение элементов по площади поверхности и толщине образца были изучены методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X–MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

Представленные на рис. 3.75 СЭМ-изображения поверхности и поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием свидетельствуют о развитой морфологии поверхности – наличии большого количества пор и микродефектов. Сформированная топография обеспечивает образцам увеличение площади удельной поверхности, способствующей адгезии, пролиферации, дифференциации и миграции клеток. При этом высвобождение в процессе деградации ПЭО-слоя ионов кальция (Ca), магния (Mg) и фосфатов (PO₄³⁻), присутствующих в составе покрытия и равномерно распределенных по толщине защитного слоя, будет способствовать осаждению коллагенобразующих стволовых клеток [593].

3.7.1 Электрохимические свойства и коррозионная стойкость сплава с ПЭО-покрытием

Электрохимические испытания традиционными методами (EIS и PDP)

С целью предварительной оценки уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев в сравнении с материалом без покрытия были проведены электрохимические испытания традиционными методами (EIS и PDP). Длительность экспериментов соответствовала ранее проведенным испытаниям для магний-кальциевого сплава без по-



Рис. 3.75. СЭМ-изображение поверхности (А) и поперечного шлифа (Б) и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) сформированного на сплаве Mg–0,8Ca ПЭО-покрытия

крытия – 42 ч. Изменение значений электродного потенциала (ОСР) во времени в процессе выдержки образцов без покрытия и с ПЭО-покрытием представлено на рис. 3.76. Более низкие значения ОСР для образца с ПЭО-покрытием, в сравнении с материалом без покрытия, в течение всего процесса выдержки (рис. 3.76) свидетельствуют об изменении потенциалопределяющей реакции, представляющей собой суперпозицию нескольких (сложноопределяемых) реакций, обусловленных электрохимическими процессами, протекающими на поверхности образца, сорбцией/десорбцией ионов, растворением кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с выходом катионов в электролит. Небольшое повышение значений потенциала от -1,88 В до -1,74 В в течение первых 25 ч выдержки свидетельствует о пассивации сплава на участках образования глубоких пор и микродефектов благодаря формированию слоя продуктов коррозии на поверхности образца. Кратковременное снижение потенциала в промежутке от 25 до 28 ч выдержки обусловлено частичной деструкцией поверхностного слоя, включающего кальций-фосфатные соединения, образованием питтинга. В результате последующей пассивации данного участка и дальнейшего формирования пленки продуктов коррозии происходит стабилизация значений ОСР (рис. 3.76). Электрохимические испытания методом потенциодинамической поляризации (рис. 3.77; табл. 3.12) показали, что модификация поверхности магний-кальциевого сплава методом плазменного электролитического оксидирования способствует повышению коррозионной стойкости обработанного материала. Образец с ПЭО-покрытием характеризуется меньшей плотностью тока коррозии ($I_C = 2,8\cdot10^{-6}$ А/см²) в сравнении с образцом из сплава без покрытия ($I_C = 9,5\cdot10^{-6}$ А/см²). Снижение значений потенциала коррозии (рис. 3.77; табл. 3.12) для образца с ПЭО-покрытием свидетельствует об участии защитного слоя в электрохимических процессах, протекающих на поверхности материала при выдержке в коррозионной среде.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии также подтверждают более высокую коррозионную стойкость образца с ПЭО-покрытием в сравнении с материалом без защитного слоя. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f \to 0 \Gamma_{III}}$ при выдержке в среде MEM, для образца с ПЭО-слоем более чем в 2 раза превышает зна-



Рис. 3.76. Эволюция значений электродного потенциала в процессе выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca в среде MEM в течение 42 ч



Рис. 3.77. Поляризационные кривые, полученные в результате проведения электрохимических испытаний после 1 ч выдержки в среде

чение для сплава Mg-0,8Ca без покрытия (табл. 3.12, рис. 3.78). Для образца с покрытием в течение всего времени выдержки наблюдается рост диаметра окружности на комплексной плоскости и значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (рис. 3.79, 3.80). Это обусловлено формированием Са-Р-пленки из продуктов коррозии образца и компонентов МЕМ-среды, что приводит к запечатыванию пор ПЭО-слоя. Для материала без покрытия характерно увеличение данных параметров только в течение первых 30 ч выдержки, после чего электроизоляционные свойства поверхностного слоя начинают заметно снижаться в связи с интенсификацией коррозионного процесса, приводящего к деструкции пленки из Са-Р-соединений.

На диаграмме Боде для образца без покрытия наблюдаются две временные константы (рис. 3.78). Это обусловлено формированием слоя гидроксида магния Mg(OH)₂ и Са–Р-соединений, образованных в результате взаимодействия компонентов среды MEM с поверхностью магний-кальциевого сплава, в соответствии с механизмом деградации, представленным на рис. 3.49а. Как было установлено в разделе 3.4, при выдержке образца в МЕМ происходит рост слоя гидроксида магния по реакции (2.21) и кальций-фосфатных продуктов, включающих магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит, сформированный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca²⁺, Mg²⁺, H₂PO₄^{-/} HPO₄²⁻, CO₃^{2-/} HCO₃⁻, согласно уравнению реакции (3.12).

Импедансный спектр, описывающий образец с ПЭО-покрытием после 1 ч выдержки в среде МЕМ, не имеет двух четко разделенных временных констант, описывающих внутренний беспористый и внешний пористый слой (рис. 3.79). Это объясняется тем, что при малом количестве времени пребывания образца в исследуемой среде идентификация структуры ПЭО-покрытия затруднительна. При дальнейшей выдержке образца в МЕМ (в течение 42 ч) наблюдается разделение двух временных констант, характеризующих слои ПЭО-покрытия (рис. 3.79, табл. 3.13). В процессе выдержки образца коррозионная

Таблица 3.12

Основные электрохимические параметры для магний-кальциевого сплава, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров во время выдержки в среде MEM (1 ч)

Образец	β _а , мВ/ декада	<i>−β</i> _с , мВ/ декада	<i>I</i> А/см²	E _c , B (Ag/AgCl)	<i>Z</i> _{f→0 Гц.} Ом⁻см²
Без покрытия	217	215	9,5 [.] 10 ⁻⁶	-1,64	8,1 [,] 10 ³
С ПЭО-покрытием	334	256	2,8 [.] 10 ⁻⁶	-1,83	1,7 [.] 10 ⁴

Таблица 3.13

Расчетные параметры ЭЭС, испо	ользуемых при описании	импедансных	спектров,	полученных	в про-
цессе выдержки образца с ПЭО-г	юкрытием в среде МЕМ				

Время			R	CPE ₂	R	
выдержки, ч	Q ₁ , См [.] см ^{-2.} с ⁿ	n ₁	OM·CM ²	Q ₂ , См [.] см ^{-2.} с ⁿ	n ₂	OM·CM ²
1	5,94·10 ⁻⁶	0,70	177	1,20.10-5	0,74	17 155
3.1	5,15·10 ⁻⁶	0,71	299	1,16·10⁻⁵	0,76	18 490
6.3	7,11.10-6	0,68	420	1,33·10⁻⁵	0,77	25 151
8.4	7,51·10 ⁻⁶	0,65	602	1,35·10⁻⁵	0,78	33 096
10.5	7,30·10 ⁻⁶	0,61	897	1,12.10-5	0,83	35 242
12.6	8,06·10 ⁻⁶	0,59	1112	1,05 · 10-5	0,86	38 430
14.7	8,17·10 ⁻⁶	0,57	1252	1,06 · 10-⁵	0,86	42 695
16.8	7,99·10 ⁻⁶	0,56	1381	1,07·10⁻⁵	0,87	43 987
18.9	8,13·10 ⁻⁶	0,56	1385	1,07·10⁻⁵	0,87	45 021
21	7,77·10 ⁻⁶	0,55	1622	1,11 · 10−⁵	0,87	48 721
23.1	7,41·10 ⁻⁶	0,55	1731	1,12·10⁻⁵	0,87	49 537
25.2	7,24·10 ⁻⁶	0,55	1835	1,13·10⁻⁵	0,87	52 064
27.3	7,02·10 ⁻⁶	0,54	1935	1,15·10⁻⁵	0,87	52 820
29.4	6,80·10 ⁻⁶	0,55	2056	1,18.10-5	0,86	55 255
31.5	6,41·10 ⁻⁶	0,55	2113	1,21.10-5	0,86	57 025
33.6	5,94·10 ⁻⁶	0,55	2312	1,23 ⋅ 10-5	0,85	58 237
35.7	5,40·10 ⁻⁶	0,56	2522	1,25 ⋅ 10-5	0,85	58 709
37.8	4,69·10 ⁻⁶	0,57	2737	1,28 ⋅ 10 -5	0,84	56 408
39.9	4,28.10-6	0,58	3078	1,30.10-5	0,84	57 315
42	3,95.10-6	0,58	3575	1,30.10-5	0,84	55 984



среда МЕМ проникает к подложке сплава и происходит частичная деградация покрытия с образованием продуктов коррозии, в частности кальций-фосфатных соединений, на поверхности и в порах ПЭО-слоя. Это согласуется с данными исследования электрохимического поведения сплава МА8 с ПЭО-покрытием в среде МЕМ [146].

Представленные в данной работе EIS-спектры были описаны с использованием эквивалентных электрических схем. Моделирование импедансных спектров для образца без покрытия и с ПЭО-покры-



Рис. 3.80. Эволюция модуля импеданса, измеренного на низкой частоте |Z|_{f→0 Гц} в течение 42 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca в среде MEM

тием осуществлялось при помощи ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух R–CPE-цепочек (рис. 3.68а, табл. 3.13). В случае ПЭО-покрытия элемент R_1 – CPE_1 характеризует резистивную и емкостную составляющую внешнего пористого слоя (или геометрическую емкость всего покрытия), а R_2 – CPE_2 описывает внутренний беспористый слой покрытия. Элемент CPE был использован взамен идеальной емкости с учетом гетерогенности исследуемых поверхностных слоев. Значение импеданса CPE было установлено с использованием уравнения (2.68) [393,394]. Полное сопротивление сплава с ПЭО-покрытием, включая продукты коррозии, образованные в пористой части защитного слоя в результате пребывания образца в МЕМ ($R_1 + R_2$, табл. 3.13), возрастало в течение 36 ч и выходило на плато без резких изменений, характерных для интенсивной деградации покрытия. Это подтверждает высокую стабильность сплава с ПЭО-покрытием в коррозионно-активной среде, в отличие от материала без покрытия, для которого наблюдалось резкое снижение параметра $R_1 + R_2$ (табл. 3.7) после 33 ч выдержки в МЕМ. Значение параметра коэффициента $CPE(Q_1, табл. 3.13)$ снижается в течение 42 ч, что является следствием увеличения толщины защитного слоя за счет формирования слоя продуктов коррозии.

Локальные электрохимические исследования

Локальные электрохимические исследования осуществляли с помощью системы SVET/SIET фирмы Applicable Electronics. Площадь исследуемого образца в 1 мм² была изолирована пчелиным воском. Учитывая развитость поверхностной морфологии и шероховатость полученных ПЭО-покрытий, SVET-сканирование происходило на расстоянии 110 ± 5 мкм от поверхности. Локальные SIET-измерения проводили при помощи сканирующего ионоселективного (H⁺) микроэлектрода на расстоянии 60 ± 5 мкм от поверхности образца. Калибровка SVET- и SIET-электрода производилась в растворе MEM с фиксированным значением pH. Угол наклона составил $58,0 \pm 0,6$ мВ pH⁻¹. Дрейф потенциала в ходе эксперимента был учтен при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET. Электролит обновляли каждые 4 ч с целью пополнения компонентов MEM, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды, равной 2,5 мСм·см⁻¹. Замену

SIET-электрода проводили каждые 24 ч во избежание загрязнения кончика капилляра электрода продуктами осаждения из среды МЕМ. Общая длительность сканирования составила 7 сут, число шагов – 41 × 41.

Согласно данным, представленным в разделе 3.2.1 [361], среда для культивирования клеток MEM приемлема для проведения электрохимических испытаний методами SVET и SIET, даже с учетом возможного осаждения органических компонентов на кончике SVET-электрода, а также загрязнения кончика SIET-капилляра и дальнейшего попадания в липофильную фазу мембранного раствора. Оптические изображения области сканирования до и после проведения локальных электрохимических испытаний, а также SVET-карты распределения локальных плотностей токов и SIET-карты распределения локальных значений pH на поверхности образца с ПЭО-покрытием после 1 ч, 48 ч и 72 ч представлены на рис. 3.81.



Рис. 3.81. Оптические изображения поверхности образца с ПЭО-покрытием (а, г, ж) и карты распределения локальной плотности тока (б, д, з) и значений рН (в, е, и) после 1 ч (а, б, в), 48 ч (г, д, е) и 72 ч (ж, з, и) выдержки в среде МЕМ

Для материала без покрытия наибольшая электрохимическая активность была зафиксирована в первые 12 мин выдержки в растворе МЕМ (рис. 3.38, 3.39) – максимальная разность плотности тока Δi_{mer} составила 40 мкА/см². На поверхности образца с ПЭО-слоем коррозионных процессов не выявлено после 1 ч выдержки в среде МЕМ (рис. 3.81 б, в). А появление первых питтингов зафиксировано через 48 ч выдержки (рис. 3.81д). Было установлено небольшое повышение величины локальной плотности токов в анодной и катодной областях – увеличение Δi_{max} составило 1,8 мкА/см² (с 3,6 до 5,4 мкА/см²). На карте распределения локальных значений pH (рис. 3.81е) наблюдается более четкая локализация коррозионной активности – установлено формирование микрогальванических пар в соответствующей области, подтверждающее инициацию коррозионного процесса. При этом разница в пространственном расположении зоны электрохимической активности, установленном технологиями SVET и SIET, объясняется более высокой чувствительностью метода сканирующего ионоселективного электрода, позволяющей определить концентрацию ионов на пикомолярном уровне и установить начало развития коррозии в области визуально неповрежденного защитного покрытия. Токи, фиксируемые методом SVET, могут быть частично экранированы сформированным ПЭО-слоем. Следует отметить, что на участке с установленной анодной плотностью тока было также зарегистрировано более щелочное значение локального pH, что указывает на сопоставимость результатов SVET- и SIET-испытаний (рис. 3.81 д, е).

Активный процесс коррозии образца был зафиксирован после 72 ч пребывания в исследуемой среде. Это подтверждается существенным увеличением площади анодной области на SVET- (красная зона) и SIET- (синяя зона) картах (рис. 3.81з, 3.81и соответственно), свидетельствующей о частичной деструкции покрытия, а также значительным увеличением значений локальной плотности токов (Δi_{max} составило 18 мкА/см²) (рис. 3.81з) и повышением локального pH среды в пределах области высокой электрохимической активности (рис. 3.81и) вследствие выделения гидроксид-ионов в процессе коррозионной деградации сплава. Методами SVET/SIET установлено, что в процессе выдержки образца зона локальной электрохимической активности перемещается из правого края исследуемой области в ее центральную часть, что является следствием протекания коррозионного процес-



Рис. 3.82. Динамика изменения коррозионного потенциала ОСР и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте |Z|_{f=0 Гц}, в зависимости от времени выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде МЕМ

са под ПЭО-покрытием. При этом целостность защитного слоя в этой области, по данным оптической микроскопии, с течением времени также постепенно нарушается.

Следует отметить, что значения pH, установленные на микроуровне, не превышают 8,0, что согласуется с результатами SIET-тестов образца без защитного слоя (максимальное значение pH составило 9,0). Это обусловлено формированием слоя гидроксиапатитоподобных продуктов (магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит, на формирование которого расходуются выделяющиеся в процессе коррозии магния гидроксид-ионы), обладающих более высокими защитными свойствами в сравнении с пленкой $Mg(OH)_2$, образующейся на магнии и его сплавах в растворах NaCl (значение локального pH в этом случае достигает 10,4 в течение первых минут выдержки образца). Учитывая толщину покрытия, составляющую в среднем 60–70 мкм, а также удаленность микроэлектродов от поверхности образца (с целью исключения вероятности их повреждения из-за гетерогенности поверхностного рельефа), зафиксированный методами SVET/SIET отклик указывает на протекание активного коррозионного процесса на поверхности магний-кальциевого сплава на границе раздела ПЭО-слой / подложка. На фотографии поверхности образца после 48 ч выдержки (рис. 3.81г) не было обнаружено видимых изменений, что говорит об отсутствии высокой электрохимической активности образца и деградации покрытия. При проведении локальных электрохимических испытаний после 72 ч выдержки образца (рис. 3.81ж) на его поверхности выявлена область деструкции ПЭО-покрытия, соответствующая расположению анодных зон на SVET- и SIET-картах, а также формирование продуктов коррозии.

Полученные данные подтверждают высокую чувствительность методов SVET/SIET при идентификации времени зарождения коррозионного процесса. Эти данные согласуются с результатами проведения долговременной электрохимической импедансной спектроскопии EIS в течение 104 ч (длительность проведения испытаний определялась на основании данных, полученных локальными сканирующими методами) с целью определения уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев (рис. 3.82). Результаты изменения электродного потенциала ОСР, а также динамики изменения значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте |Z|_{6-0 Го}, в зависимости от времени выдержки образца в МЕМ показывают стабильность коррозионного поведения образца с ПЭО-покрытием на протяжении 72 ч выдержки в среде для культивирования клеток млекопитающих, что подтверждает высокие защитные свойства сформированных слоев (рис. 3.82). Дальнейшее снижение значений величин OCP и $|Z|_{f \to 0 \Gamma_H}$ свидетельствует о частичном разрушении поверхностного слоя, сопровождающем активный коррозионный процесс. Эти результаты согласуются с данными SVET/SIET-тестов, демонстрирующих интенсивную деградацию образца после 72 ч испытаний. Более того, невысокая электрохимическая активность, зафиксированная локальными электрохимическими методами после 42 ч испытаний, соответствует небольшому снижению модуля импеданса $|Z|_{f \to 0 \Gamma_{II}}$ на временном отрезке 44 ч. Дальнейшее увеличение |Z|_{г-о Ги} указывает на запечатывание пор продуктами коррозии.

3.7.2 Механизм коррозионной деградации и особенности химического состава покрытия

На основе результатов электрохимических тестов, а также данных о составе сплава, ПЭО-покрытия и среды для культивирования клеток млекопитающих установлен механизм коррозионной деградации (рис. 3.83). По данным работ [608,609], человеческая кость подвергается постоянному обновлению и ионному обмену с окружающей ее физиологической средой. Например, при недостатке кальция в плазме крови стимулируется секреция паратиреоидного гормона, который запускает последовательность процессов, приводящих к разрушению костного матрикса и высвобождению ионов кальция Ca^{2+} и фосфат-ионов PO_4^{3-} . В результате действия паратгормона повышается концентрация кальция в плазме крови, что свидетельствует о деминерализации костного матрикса. Можно предположить, что синтетический гидроксиапатит, имитирующий компонент природной кости, склонен к деградации по аналогичному механизму. В свою очередь, интенсивность растворимости синтетического гидроксиапатита зависит от комплекса факторов, включая условия синтеза, кристалличность, а также стехиометрическое соотношение кальция и фосфора и степень ионных замещений в апатитной кристаллической решетке [610].

Фазовый состав ПЭО-покрытия был определен с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при Си K_{β} -излучении, напряжении 42 кВ и токе генератора 140 мА, при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 4^{\circ}-90^{\circ}$ с шагом 0,01°. По данным рентгенофазового анализа (РФА), в состав ПЭО-покрытия, сформированного в ходе исследования, входят следующие кристаллические фазы: периклаз (MgO) и стехио-метрический гидроксиапатит Ca₅(PO₄)₃(OH), являющийся основным компонентом защитного слоя (рис. 3.84).

Учитывая результаты работы [610], согласно которым стехиометрический гидроксиапатит, обладая низкой скоростью диссоциации, постепенно растворяется с высвобождением катионов кальция Ca²⁺, а также анионов PO₄³⁻ и HPO₄²⁻, и данные о составе сформированных ПЭО-покрытий, можно сделать вывод, что процесс резорбции исследуемого в этом разделе образца будет включать: 1) частичную деструкцию гидроксиапатитсодержащего ПЭО-слоя в среде для культивирования клеток млекопитающих МЕМ с высвобождением катионов магния, кальция и фосфат-ионов; 2) деградацию поверхности магний-кальциевой подложки сплава, контактирующей с электролитом в результате формирования питтинга или частичной деструкции покрытия, с эмиссией ионов Mg²⁺, Ca²⁺, выделением гидроксид-анионов ОН⁻ и газообразного водорода H₂ (рис. 3.83).

Дальнейший процесс ионного взаимодействия между компонентами среды и продуктами диссоциации и последующее формирование гидроксиапатитсодержащих продуктов



Рис. 3.83. Модель механизма коррозионной деградации сплава Mg–0,8Са с ПЭО-покрытием в среде для культивирования клеток млекопитающих MEM



Рис. 3.84. Диаграмма рентгенофазового анализа состава ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Mg–0,8Ca

и гидроксида магния в порах и дефектах покрытия будет происходить аналогично механизму, представленному для материала без покрытия (рис. 3.49, уравнения 2.21, 3.12). Следует отметить, что меньшая величина максимальных значений локального pH для сплава с покрытием (8,0) по сравнению с таковой для образца без защитного слоя (9,0), также подтверждает участие компонентов покрытия, поставляющих в коррозионную среду ионы Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻ и HPO₄²⁻, в интенсификации процесса формирования гидроксиапатитоподобных продуктов, замедляющих деградацию материала.

На СЭМ-изображении поперечного шлифа в области деструкции ПЭО-покрытия при выдержке образца в МЕМ во время локальных электрохимических испытаний (рис. 3.85) идентифицируются два слоя, сформировавшиеся в результате взаимодействия сплава с электролитом через поры и микродефекты ПЭО-покрытия. Первый, более тонкий, прилегающий к поверхности подложки сплава Mg–0,8Ca, представляет собой оксидно-ги-



Рис. 3.85. СЭМ-изображение поперечного шлифа области деструкции ПЭО-покрытия в ходе выдержки образца в МЕМ

дроксидную пленку Mg(OH)₂/MgO (сходную с той, что образуется на магний-кальциевом сплаве без покрытия, рис. 3.49). Внешний, более толстый пассивирующий (защитный) слой гидроксиапатитсодержащих продуктов сформировался в результате ионного синергетического взаимодействия между магний-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды МЕМ. Полученный результат подтверждает реализацию процесса коррозии сплава Mg–0,8Са с ПЭО-покрытием по механизму, приведенному на рис. 3.83.

Для установления химического состава по толщине ПЭО-слоя в данном исследовании применялась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). С помощью спектрометра Alpha 500 и программного обеспечения WITec Control были получены спектры микрорамановского рассеяния в диапазоне от 100 до 1200 см⁻¹. Спектры записывались в течение 1 ч (60 накопленных спектров) при использовании лазера с мощностью излучения 30 мВ и длине волны 532 нм.

С целью подтверждения данных РФА и получения взаимонезависимых дополняющих результатов, позволяющих установить содержание и распределение апатитовой фазы по толщине защитного покрытия, были построены 2D-карты с использованием микрорамановского анализа поперечного шлифа ПЭО-слоя. Карты интенсивности распределения апатитовой фазы по поверхности ПЭО-покрытия были получены в режиме сканирования областей площадью 60 × 65 и 35 × 35 мкм, содержащих 60 × 60 и 35 × 35 спектров микрорамановского рассеяния соответственно, записанных при использовании времени



Рис. 3.86. Оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя (а–г) со вставками 2D-карт интенсивности распределения апатитовой фазы по толщине покрытия (б, г) и спектр микрорамановского рассеяния (д), снятый в области, отмеченной символом «+» на рис. 3.86г. Рамкой выделена исследуемая область

интегрирования 1 с. Карты интенсивности были получены при анализе спектров микрорамановского рассеяния в диапазоне 940–980 см⁻¹, соответствующем характеристическому пику для гидроксиапатита (полоса при 960 см⁻¹ отвечает за симметричные валентные колебания (v₁) группы РО₄³⁻ апатитовой фазы) [39]. На рис. 3.86 представлены оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя (а-г). Карты (вставки на рис. 3.86 б, г) показывают равномерное содержание гидроксиапатита в покрытии. Следует отметить, что интенсивность распределения апатитовой фазы соответствует морфологии ПЭО-слоя: области меньшей интенсивности совпадают с порами и дефектами в структуре покрытия; участки, заполненные эпоксидной смолой, также не содержат гидроксиапатита по данным микрорамановского анализа (темные области на картах). Анализ спектра (д), снятого в области наибольшей интенсивности (светлая область на рис. 3.86г, отмеченная символом «+»), подтверждает наличие ярко выраженной полосы комбинационного рассеяния при 963 см⁻¹, отвечающей за присутствие гидроксиапатита в ПЭО-слое. Полосы при 406 см⁻¹ (изгибные колебания v_{a}), 596 см⁻¹ (внеплоскостные, поперечные, изгибные колебания v_{a}) и 1060 см⁻¹ (антисимметричные валентные колебания v_3) относятся к колебаниям HPO₄²⁻ и PO₄³⁻ функциональных групп. Пик при 990 см⁻¹ отвечает за присутствие MgO в составе покрытия.

Таким образом, в результате данного исследования было сформировано биоактивное покрытие на поверхности биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca и проведена детальная оценка уровня его защитных свойств при выдержке в среде для культивирования клеток млекопитающих MEM. Состав и электрохимические свойства гетерогенных поверхностных структур на сплаве магния доказывают перспективность использования биоактивного ПЭО-покрытия в имплантационной хирургии.

3.8 Перспективы использования аддитивных технологий для формирования изделий из магниевых сплавов

В последние годы усиливается научный интерес к персонализированной медицине, в частности развивается направление, связанное с разработкой имплантатов, подходящих для конкретного пациента, с учетом его анатомических и физиологических особенностей, а также уровня повреждения организма вследствие заболевания или получения травмы. Развитию возможностей создания индивидуальных имплантатов различной геометрии способствует прогресс в области аддитивных технологий.

Аддитивные технологии позволяют изготавливать детали сложной геометрической формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного, послойного нанесения (добавления) необходимого «строительного» материала [611–613]. Принцип действия таких технологий противоположен традиционным способам изготовления изделий – так называемым «технологиям вычитания»: механической металлообработке, прессовке, штамповке, литью. При использовании аддитивной технологии детали изготавливают непосредственно по компьютерному файлу, содержащему трехмерную модель, виртуально нарезанную на тонкие слои. Файл передается в систему 3D-принтера для послойного формирования конечного изделия. Аддитивные технологии позволяют быстро производить продукцию сложной геометрической формы, которую либо невозможно, либо проблематично изготовить с полостями и скрытыми внутренними элементами, сетчатыми конструкциями и оригинальным рельефом), которую нельзя получить станоч-
ной обработкой, может быть легко реализована селективным нанесением (добавлением) материала. Использование аддитивных технологий позволяет разработать и реализовать принцип индивидуального подхода в изготовлении имплантата, в том числе из биорезорбируемого (биодеградируемого) материала, с учетом специфики травмы у пациента.

Для создания персонализируемых имплантатов перспективен метод лазерной порошковой наплавки (DLD, direct laser deposition) или DLD-подобные технологии [614,615]. В литературе показано, что лазерная наплавка способствует развитию специализированных отраслей медицины, например протезирования или имплантологии (рис. 3.87) [615– 616]. Направленное лазерное спекание используется для аддитивного изготовления имплантата с использованием сплава титана Ti-6Al-4V [614].

Хорошо известно, что магниевые сплавы обладают высокой коррозионной активностью в различных средах [21,45,216,288,617]. В работе [17] изучены причины различий в скоростях коррозии магния в условиях *in vivo* и *in vitro*. Чтобы использовать материал на основе DLD-магния в качестве биорезорбируемого имплантата для восстановления целостности кости, необходимо научиться регулировать скорость его деградации. Авторы статьи [303] использовали фемтосекундную лазерную обработку поверхности для снижения электрохимической активности сплава системы Mg–Ca–Zn посредством уменьшения гальванической коррозии биодеградируемого материала за счет изменения его микроструктуры, а именно снижения доли вторичных фаз.

Как было сказано выше, одним из наиболее технологичных и эффективных современных методов модификации поверхности является плазменное электролитическое оксидирование. Для получения ПЭО-слоев с высокими защитными свойствами используются электролиты различного состава и разные режимы поляризации. В литературе немало публикаций, посвященных формированию защитных слоев на поверхности коммерчески доступных сплавов магния методом плазменного электролитического оксидирования, при этом научных работ, связанных с защитой методом ПЭО образцов DLD-магния, при анализе литературных источников не обнаружено. Также мало исследований гетерогенности поверхностных ПЭО-слоев на биорезорбируемых материалах, полученных по аддитивной технологии, с использованием локальных сканирующих методов (SVET, SIET). Перспективность таких работ не вызывает сомнений, поскольку выявление механизма и стадийности процессов, протекающих на микроуровне в локальных участках гетерогенного пространства, позволяет разработать защитные слои с важными характеристиками, расширяющими область применения функциональных и конструкционных материалов.



Рис. 3.87. Межпозвонковый дисковый имплантат [616] (a) и полный анатомический аналог лоnamku (Implantcast GmbH) (б), полученные из сплава Ti-6Al-4V по технологии лазерной порошковой наплавки [615]

3.9 Механизм коррозии, свойства и способы защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии

В данном разделе представлены результаты исследований особенностей формирования образца магния по аддитивной технологии – методом лазерной порошковой наплавки (DLD), а также результаты изучения и модификации его свойств, изложенные нами в работах [618–622]. Ключевым моментом является разработка методов снижения коррозионной активности образца DLD-магния с целью его применения в персонализированной медицине в качестве биодеградируемого имплантата.

Для регулирования скорости деградации изготовленного по аддитивной технологии магниевого образца впервые использован способ заполнения пор ПЭО-покрытия на DLD-магнии с помощью биоинертного вещества [623]. В качестве биоинертного материала в данной работе используется ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) [581–584], который в предыдущих исследованиях [10,24,294,589] зарекомендовал себя как надежный материал для формирования защитного композиционного полимерсодержащего покрытия для магниевых сплавов. Установлено, что УПТФЭ-обработка ПЭО-слоя снижает проникновение агрессивных ионов к подложке и скорость деградации сплава магния MA8 [24,294]. Было доказано, что такие поверхностные слои обладают гидрофобными свойствами [624].

Лазерная порошковая наплавка, подготовка образцов для исследований

Для получения образцов чистого магния по аддитивной технологии в качестве исходного материала использован порошок магния марки МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) (табл. 3.14). Частицы имели неправильную форму (рис. 3.88а) и размер в пределах 8–160 мкм, при этом большая часть порошка представлена частицами 56–80 мкм.

Таблица 3.14

Гранулометрический состав		Насыпная	Химический состав, масс.%						
Размер, мкм	Массовая доля, %	ПЛОТНОСТЬ, Г/СМ ³	H ₂ O	Fe	CI	Mg			
>160	< 0,3								
100–160	5–10								
80–100	18–48	0,45–0,49	0,05–0,1	0,02–0,05	0,003–0,005	Остальное			
56-80	25–50								
>56	12–28								

Характеристики порошка магния, использованного в качестве исходного материала

Магниевые образцы были получены методом лазерной порошковой наплавки в Центре лазерных технологий Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Метод реализован на установке, состоящей из волоконного лазера LS-1-К в комплекте с оптической головкой IPGP FLW–D50V, промышленного робота KUKA KR–30 HA с поворотно-наклонным позиционером KUKA DKP–400 и системой подачи технологических газов в зону наплавки (рис. 3.886). Стандартная схема DLD-процесса представлена на рис. 3.88в, параметры формирования образца следующие: давление при подаче защитного газа (аргона) и смеси порошка и газа (гелия) 0,4 МПа при расходе 5 и 2 л/мин соответственно.



Рис. 3.88. Частицы магниевого порошка МПФ-4 (а) и экспериментальная установка для лазерной порошковой наплавки (б) с традиционной схемой реализации DLD-процесса (в)

Для стабильности процесса формирования образца использовали защитную герметичную камеру из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона (Ar – 99,993 %; ГОСТ 10157-79). Послойное лазерное сплавление магниевого порошка проходило в изолированной камере (рис. 3.88б), предназначенной для работы с огнеопасными и легковоспламеняющимися материалами и обеспечивающей создание контролируемой защитной газовой среды. Для получения образцов использовали газопорошковую смесь из магниевого порошка и гелия как носителя материала для подачи его к месту наплавки. Поэтапное формирование осуществляли с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм в защитной среде аргона и гелия. Газопорошковую смесь подавали в ванну для расплава из двух сопел модуля подачи. Через два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – аргон. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния MA20 (масс.%: 0,04 Mn; 0,05 Si; 0,005 Ni; 0,04 Fe; 0,03 Cu; 0,02 Al; 1,25 Zn; 0,20 Ce; 0,10 Zr; 0,002 Be; остальное – Mg). Образцы формировали за 25 проходов при скорости движения лазерного луча 5 мм/с с шагом 0,5 мм. Первые 5 слоев были изготовлены при мощности лазерного излучения 250 BT, остальные 20 – при 230 BT.

В результате DLD были получены образцы магния размерами 30 × 15 × 6 мм.

Морфология и механические свойства образца DLD-магния без покрытия

Удельную плотность полученного образца определяли по объему вытесненной жидкости (согласно закону Архимеда). В качестве тестовой жидкости использовали этиловый спирт. Рассчитанное значение приведено в табл. 3.16 как среднее по результатам 5 измерений. Механические, упругопластические свойства образца DLD-магния, а именно микротвердость и модуль упругости, изучали на динамическом ультрамикротвердомере DUH-W201 путем вдавливания алмазного индентора (пирамида Виккерса – правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° между противоположными гранями) в исследуемый материал. Нагрузка на индентор составляла 300 мН. Модуль Юнга определяли по методу Оливера–Фарра [282].

Пористость рассчитывали, анализируя изображения образцов с помощью программного обеспечения ImageJ 1.48v (National Institutes of Health, Бетесда, Мэриленд, США). Доля поверхности, занятая порами, по отношению к видимой площади поверхности приведена в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Образец	Пористость, %	Удельная плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Модуль упру- гости, ГПа
DLD	6	1,622	93,3	$0,49 \pm 0,09$	30 ± 4
Стандартный	0	1,738	100	0,60 ± 0,11	35 ± 2

Пористость, плотность и механические характеристики образцов, сформированных из порошка магния

Примечание. Для характеристики стандартного образца приведены данные работы [625], в которой использован чистый магний холодной прокатки (отожженный при 200 °С, с размером зерна 15 мкм).

Поверхность и поперечные шлифы металлического образца изучали на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Образцы DLD-магния без покрытия и с защитными слоями исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с использованием детектора вторичных электронов SE2. СЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Магниевый образец, изготовленный лазерной порошковой наплавкой (рис. 3.89), визуально не имеет явных пор и трещин. На поверхности видны четкие границы между дорожками от прохода лазерного луча. Дорожки имеют шероховатую поверхность с множеством нерасплавленных сферических частиц. Полученный образец, в форме параллелепипеда размерами $30 \times 15 \times 6$ мм, отделили от подложки путем линейной прецизионной резки, а затем промыли в ацетоне.

Согласно полученным СЭМ-изображениям поперечного шлифа магниевого образца, изготовленного на установке Tegramin-25 (см. раздел 2.5) (рис. 3.90 а, б), дефектность материала невысока, лишь на краю трека расположены небольшие трещины. Все края дорожек от прохода луча расположены близко друг к другу, образуя хорошую металлургическую связь между двумя соседними слоями, хотя в структуре материала присутствуют микропоры. Высота наплава, оставленного от прохода лазерного луча, равна $0,37 \pm 0,08$ мм, а ширина – $1,12 \pm 0,09$ мм (рис. 3.90 а, б). Поскольку луч имеет ширину около 2,5 мм, то часть каждого слоя уже наплавленного порошка подвергается повторной переплавке, что не только способствует повышению сцепления между соседними дорожками и слоями, но также играет важную роль в формировании микроструктуры образца.

На поперечном шлифе образца видны треки (рис. 3.90 а, б). Трещины между слоя-



Рис. 3.89. Внешний вид образца магния, сформированного по DLD-технологии

ми могли возникать по границам зоны расплава при нанесении последующего слоя. Рисунок дает подробную информацию о треках, образуемых после переплавки порошка. Очевидно, что микроструктура образца неоднородна. Во время DLD-процесса, для того чтобы получить качественную связь (высокую адгезию) сплавляемых частиц, расстояние между соседними дорожками должно быть меньше диаметра лазерного луча [611]. Как видно на рис. 3.90 в, г, нерасплавленные частицы расположе-



Рис. 3.90. СЭМ-изображения (а, б) и оптические фотографии, полученные с помощью металлографического микроскопа (в, г), поперечного шлифа магниевого образца, сформированного по DLD-технологии

ны преимущественно на границе треков. Микроструктура DLD-образца, вследствие быстрого затвердевания, мелкозернистая [612], что обусловливает высокую относительную плотность и микротвердость (табл. 3.16). В то же время, как следует из рисунков 3.89, 3.90, структура DLD-магния микропористая, с наличием микродефектов. Деформация образца возникает из-за остаточных механических напряжений в результате быстрого плавления и затвердевания [613]. Характеристики образца близки к значениям для объемных образцов магния, полученных методом селективного лазерного плавления [611,626,627].

Локальная коррозия образца DLD-магния

Морфология и химический состав поверхности образца DLD-магния перед экспериментами SVET и SIET были исследованы с помощью металлографического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с кремниевым дрейфовым детектором (X-MaxN 80) (рис. 3.91 и 3.92а). Металлографический анализ показал наличие в материале дефектов, в области которых методами SVET/SIET затем была обнаружена активация процесса коррозии.

Химический состав исследуемой поверхности образца, по данным ЭДС, включает равномерно распределенный магний (рис. 3.92б). Следует отметить, что химический состав темных областей (полос), представляющих собой микропоры и дефекты, и серой матрицы образца одинаков, а разница в яркости обусловлена различным фокусным расстоянием между линзой и объектом исследования. Данный фактор также является причиной меньшей интенсивности сигнала магния, установленной ЭДС, в дефектах по сравнению с поверхностью образца.



Рис. 3.91. Оптическое изображение образца DLD-магния, полученное с помощью металлографического микроскопа перед проведением тестов SVET/SIET

Локальная коррозия образца DLD-магния изучена методами сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) с помощью прибора фирмы Applicable Electronics. Образец помещали в акриловую смолу ViaFix и полировали с использованием алмазной суспензии с размером зерна 3 и 1 мкм. После механической обработки образцы промыли, обезжирили этанолом и высушили на воздухе. Площадь поверхности образца, находившаяся в контакте с раствором при проведении локальных электрохимических измерений, составила 2,1 × 2,1 мм. Полученные значения локальных плотности тока и рН представлены в виде карты данных размером 42 × 42 точки (общее количество значений плотности тока или рН в пределах одного сканирования составляло 1764).

SVET/SIET-измерения проводили каждый час в течение 12 ч выдержки образца в 0,05 M растворе NaCl при комнатной температуре. pH-селективный SIET-электрод был откалиброван с использованием растворов 0,05 M NaCl с фиксированными значениями pH в диапазоне от 5,0 до 12,5 [164,167]. Нернстовский угол наклона был равен 56,0 ± 0,7 мВ/pH.

На рис. 3.93 представлены оптическое изображение исследуемой области образца DLD-магния и карты SVET и SIET, отражающие распределение значений локальных плотности тока и pH по поверхности материала в процессе выдержки его в растворе NaCl. SVET/SIET-карты фиксируют высокую электрохимическую активность материала сразу после его погружения в раствор (рис. 3.93 а, в).



Рис. 3.92. СЭМ-изображение (а) образца DLD-магния перед проведением тестов методами SVET/ SIET и соответствующие данные по распределению элементов (Mg, O) в исследуемой области (б)

По данным SVET, плотность тока в анодных зонах после 1 ч выдержки составляла около 3800 мкA/см² (красно-оранжевые области). При сравнении оптического изображения и карты SVET (рис. 3.93а) видно, что образование анодной зоны происходило в области дефектов, которые были зафиксированы в морфологической структуре материала. Следовательно, интенсивный коррозионный процесс реализовался в зоне дефектов в виде питтинга. Присутствие на карте SIET (рис. 3.93в) локальных зон с более низкими (до 6) значениями pH (анодные участки, красно-оранжевые зоны) непосредственно в области питтингообразования подтверждает данное предположение. Более низкие значения pH связаны с реакцией растворения и гидролиза Mg (3.13) и были зафиксированы только в начале эксперимента (первые часы выдержки образца). В то же время среднее значение локального pH на поверхности образца Mg отмечалось в щелочной области и составляло около 10, что обусловлено протеканием катодной реакции восстановления водорода из воды (2.46), сопровождающейся анодным растворением магния (2.4) [9,161]. Увеличение локального pH при коррозии Mg до 10,2 обусловлено величиной произведения растворимости Mg(OH)₂, равной 1,2·10⁻¹¹ [287].

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-.$$
 (3.13)

Анализ взаимосвязи плотности катодного тока и значения локального pH раствора показал, что с увеличением плотности катодного тока во время выдержки образца наблюдается рост pH. Это является результатом усиления интенсивности катодной реакции коррозии магния (2.46). Плотность анодного тока в этом случае также увеличилась вследствие усиления интенсивности анодной реакции растворения магния (2.4).

На рис. 3.93 представлены усредненные по фиксируемым значениям SVET/SIET-карты, характерные для коррозионного процесса на DLD-магнии. В течение 12 ч выдержки образца коррозионная активность DLD-магния несколько снизилась (рис. 3.93 б, г). Мак-



Рис. 3.93. Оптическое изображение исследуемой области образца DLD-магния (зона, отмеченная рамкой) (справа) и карты распределения значений локальных плотности тока – SVET (а, б) и pH – SIET (в, г) после 1 ч (а, в) и после 12 ч (б, г) выдержки образца в 0,05 M растворе NaCl

симальная разность между плотностями тока в анодной и катодной зонах (Δi_{max}) уменьшилась с 5,4 до 1,4 мА/см² (рис. 3.93б). Различия между значениями плотности анодного и катодного токов на разных образцах были незначительны. Градиент pH после 12 ч выдержки образца также изменился. Разница между максимальным и минимальным значением ΔpH уменьшилась с 4,2 до 2 (рис. 3.93г). Общий диапазон измеряемых значений pH также сместился в более щелочную область вследствие коррозии магния (2.4, 2.46). Снижение коррозионной активности со временем выдержки образца связано с интенсивным формированием продуктов коррозии, блокирующих ионный ток, фиксируемый SVET-зондом.

Анализ результатов, полученных локальными электрохимическими методами, показал высокую коррозионную активность образца DLD-магния в 0,05 M растворе NaCl (незначительно снижающуюся в результате роста слоя продуктов коррозии).

Коррозионные и механические свойства образца DLD-магния с различными защитными слоями

Для защиты от коррозионного разрушения образец DLD-магния был обработан методом ПЭО. Плазменное электролитическое оксидирование проводили в биполярном режиме в ГФ-электролите по методике, представленной в разделе 3.6. Изменение параметров напряжения и плотности тока в соответствии с выбранным режимом оксидирования при формировании ПЭО-покрытия представлено на рис. 3.94. Никаких различий в характере протекания ПЭО-пороцесса на образце магния, изготовленном по аддитивной технологии, и на образце из деформируемого сплава магния МА8 не выявлено (рис. 3.94). Сплав МА8 использовался ранее как биологически приемлемый имплантационный материал, на поверхность которого методом ПЭО наносили биологически активное антикоррозионное покрытие [628]. Микротвердость и модуль упругости защитного ПЭО-слоя на поверхности DLD-магния (1,15 ± 0,03 и 36,2 ± 0,2 Гпа соответственно) близки к параметрам,



Рис. 3.94. Изменение во времени плотности тока и напряжения для биполярного режима ПЭО в анодной (а) и катодной (б) фазах: 1 — образец магниевого сплава МА8; 2 — образец, сформированный по DLD-технологии

установленным для обработанного методом ПЭО сплава магния MA8 ($1,20 \pm 0,02$ и 36,0 $\pm 0,1$ ГПа соответственно).

Далее на основе ПЭО-слоя формировали композиционное покрытие – нанесением полимера (УПТФЭ) путем погружения образца в 15% суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой по методике раздела 2.5. В данном исследовании операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 4 раза.

Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance с использованием программы поиска EVA и базы данных PDF-2 для порошковых образцов. Согласно данным РФА (рис. 3.95), сформированное на DLD-магнии ПЭО-покрытие состоит из оксида магния, силиката магния и гидроксиапатита. Для образца с композиционным покрытием обнаружено наличие пика, отвечающего за политетрафторэтилен.





Для изучения влияния толщины и структуры покрытия на коррозионное поведение материала были изготовлены поперечные шлифы образцов с ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием. Морфологию и химический состав сформированных защитных слоев исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рис. 3.96). СЭМ-анализом установлена пористая структура ПЭО-слоя. Толщина сформированного ПЭО-покрытия составила 29 ± 5 мкм (рис. 3.96а) и практически не увеличилась после УПТФЭ-обработки (30 ± 4 мкм) (рис. 3.96б). По данным ЭДС-картирования, сформированные покрытия состоят из Са и Р, что в соответствии с результатами РФА связано с присутствием гидроксиапатита. Большое количество Si и O обусловлено присутствием MgSiO₃ в составе защитного слоя. Наличие фтора в составе композиционного покрытия является результатом заполнения пор ПЭО-слоя полимером вследствие УПТФЭ-обработки. СЭМ-изображения демонстрируют изменение морфологии поверхности, уменьшение пористости покрытия и шероховатости поверхности в результате нанесения полимера (рис. 3.97).

Адгезионные свойства поверхностных слоев изучали методом scratch test с помощью прибора Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария) с использованием алмазного конусного индентора Роквелла с углом 120° и сферическим закруглением радиусом 200 мкм при вершине. Царапину длиной 5 мм формировали при равномерном увеличении



Рис. 3.96. СЭМ-изображения поперечного сечения DLD-образца с ПЭО-покрытием (а) и композиционным полимерсодержащим слоем (б). Распределение магния, кислорода, кальция, фосфора, фтора и кремния в исследуемой области образца с композиционным покрытием



Рис. 3.97. СЭМ-изображения поверхности DLD-образца с ПЭО-покрытием (a) и композиционным полимерсодержащим слоем (б)

нагрузки от 1 до 20 H со скоростью 10 Н/мин. Анализ результатов показал, что после обработки поверхности базового ПЭО-покрытия полимером возрастает критическая нагрузка L_{C2} (с 7,5 до 7,8 H), при которой начинают появляться трещины и сколы вдоль краев царапины вследствие прохождения индентора, а также нагрузка L_{C3} (с 10,4 до 11,7 H), при которой покрытие процарапывается до металла (рис. 3.98 a, б). Полученный результат Рис. 3.98. Оптические изображения результатов скретч-тестирования поверхности ПЭО-покрытия (а) и композиционного полимерсодержащего покрытия (б). Пунктиром отмечено начало разрушения поверхностного слоя при достижении значений критической нагрузки



демонстрирует схожий механизм разрушения и высокую силу адгезии ПЭО-покрытия и композиционного полимерсодержащего слоя к подложке. Следует отметить, что установленные значения критической нагрузки для ПЭО-покрытий, полученных в ГФ-электролите, близки к определенным ранее для ПЭО-слоев, сформированных в силикатнофторидном электролите на поверхности магниевого сплава MA8 [629].

Электрохимические свойства поверхностных слоев были исследованы с использованием измерительного комплекса VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). В качестве электролита для проведения электрохимических измерений использовали 3% водный раствор NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Перед проведением измерений методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации для достижения стационарного состояния образцы выдерживали в растворе в течение 60 мин с записью значений электродного потенциала. Управление экспериментом и анализ экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения VersaSTUDIO, ZView и CorrView.

На рис. 3.99 представлены графики зависимости значений электродного потенциала *E* от времени выдержки в агрессивной хлоридсодержащей среде для исследуемых образцов магния, полученных по аддитивной технологии, без покрытия, с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим покрытием.

Кривая для образца без покрытия демонстрирует наличие трех явно выраженных временных участков, характеризуемых различной скоростью изменения значений потенциала. Первый из них - начальные 550 с, в течение которых потенциал увеличивается от -1,620 до -1,600 В, связан с процессами взаимодействия металла с гидроксильными группами и анионами хлора, приводящими к интенсивному растворению подложки с частичным осаждением продуктов коррозии на поверхности. Второй - в промежутке от 550 до 950 с, отмеченный быстрым облагораживанием значений Е от -1,600



Рис. 3.99. Зависимость электродного потенциала от времени выдержки в 3% растворе NaCl образцов из магния, полученного по DLD-технологии: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

до –1,558 В, обусловлен экранированием поверхности металла формирующейся пленкой гидроксида/оксида магния. Третий участок характеризуется стабилизацией значений электродного потенциала, свидетельствующей о замедлении процесса растворения магния вследствие диффузионных ограничений, накладываемых присутствием пористых и проницаемых продуктов коррозии на поверхности.

Для образца с ПЭО-покрытием отмечено наличие двух участков. Первый – изменения в течение 300 с значений E от -1,620 до -1,606 В. Они обусловлены пористой структурой покрытия с существенно развитой поверхностью (имеющей высокую шероховатость и сложную морфологическую структуру), формирующейся в результате протекания искровых разрядов, плавления и последующего отверждения, а также химическим составом поверхностного слоя, включающим оксид магния, который не обладает высокими барьерными свойствами в хлоридсодержащей среде. Вслед за этим наступает этап стабилизации значений электродного потенциала на уровне от -1,606 до -1,593 В. Следует отметить, что скорость растворения материала подложки достаточно высока, и требуется дополнительное усиление защитных свойств поверхностного слоя.

Кривая электродного потенциала для композиционного полимерсодержащего покрытия существенно отличается от кривых, фиксируемых для образца без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Вид кривой для ПЭО-покрытий, скорее, отражает процесс равномерной коррозии, а для композиционных полимерсодержащих слоев, напротив, наблюдаются осцилляции без возможности вычленения отдельных стадий. Электродный потенциал постепенно снижается от –1,093 до –1,166 В. Однако его значения в течение всего периода выдержки существенно выше, чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Это достигается за счет дополнительной изоляции поверхностной части гетерооксидного слоя полимером и частичным запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия. В то же время присутствие осцилляций обусловлено проникновением коррозионно-активных компонентов электролита к материалу покрытия и подложки через не полностью запечатанные каналы. Это создает возможности для осуществления контролируемой резорбции. Степень заполнения пор регулировали режимом нанесения полимерного слоя.

Потенциодинамическую поляризацию образца проводили начиная от значения -150 до +600 мВ относительно потенциала свободной коррозии. Значения коррозионного потенциала $E_{\rm C}$, тафелевских констант $\beta_{\rm a}$ и $\beta_{\rm c}$ и плотности тока коррозии $I_{\rm C}$ по экспериментальной поляризационной кривой определяли по алгоритму Левенберга–Марквардта (LEV) с использованием уравнения 2.66.

В исследуемом диапазоне потенциалов поляризационные кривые для образцов магния, полученного по технологии DLD (рис. 3.100), отличны от кривых для образцов магния и его сплавов, полученных по классической технологии (литейных или деформированных сплавов) [93]. У этих сплавов на начальном участке анодной кривой происходит пробой естественной оксидной пленки и резкое увеличение значений плотности тока с развитием коррозионного процесса по гетерогенному механизму. В случае DLD-магния (рис. 3.100) вид кривых более характерен для равномерной коррозии.

Рассчитанные значения электрохимических параметров приведены в табл. 3.17. Для образца DLD-магния без покрытия было установлено высокое значение плотности тока коррозии I_c . Оно соответствует значению скорости коррозии 143,9 мм/год, что в 52,5 раза выше, чем для чистого магния (2,7 мм/год [45]). Высокая плотность тока коррозии образца DLD-магния указывает на необходимость антикоррозионной защиты исследуемого материала.

Рис. 3.100. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl для образцов из магния, полученных по DLD-технологии: 1 – без покрытия; 2 – с ПЭО-покрытием; 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием



Поляризационная кривая образца с ПЭО-покрытием находится в зоне существенно более низких токов по сравнению с кривой образца без покрытия. В активной области снижение токов составляет почти 2 порядка величины.

Вольтамперограмма композиционного полимерсодержащего покрытия демонстрирует уровень барьерных свойств, недостижимый для кальций-фосфатных гетероструктур. При этом дефекты, остающиеся после нанесения полимерного слоя, обеспечивают отчетливую регистрацию катодной и анодной ветвей, в отличие от случаев полного запечатывания поверхностного слоя, когда поляризационная кривая вырождается в прямую вертикальную линию [624], указывая на то, что чувствительность оборудования недостаточна для измерения малых значений тока. Композиционный гетерогенный слой снижает регистрируемую в условиях потенциодинамической поляризации плотность тока коррозии более чем на 7 порядков величины в сравнении с незащищенным металлом и более чем на 5 порядков в сравнении с ПЭО-слоем. Полученные экспериментальные данные по плотности тока коррозии хорошо согласуются со значением поляризационного сопротивления R_p (как определяется R_p , см. в разделе 2.2.1).

Таблица 3.17

Образец	<i>Е</i> _с , В отн. Ag/AgCI	I _с , А/см²	<i>R</i> _р , Ом∙см²	Z _{f = 0,01 Гц} , Ом∙см²	β _а , мВ/ декада	<i>–β_с,</i> мВ/ декада
Без покрытия	-1,565	6,3·10 ⁻³	18,9	23,7	150	160
С ПЭО-покрытием	-1,527	8,6·10 ⁻⁵	3,7·10 ²	5,1·10 ²	96	217
С композиционным полимерсодержащим покрытием	-1,176	4,7·10 ⁻¹⁰	9,4·10 ⁷	7,9·10 ⁷	171	113

Электрохимические параметры образцов из магния, полученного по технологии DLD, с различными видами поверхностной обработки

Электрохимические измерения, проведенные с использованием EIS, полностью подтверждают данные, полученные методом потенциодинамической поляризации. Импедансные спектры были записаны при потенциале свободной коррозии в диапазоне частот 1 МГц – 0,01 Гц с логарифмической разверткой (10 точек на декаду). В течение EIS-измерений потенциал свободной коррозии удерживался потенциостатически. На рис. 3.101 представлены результаты импедансных измерений в виде диаграмм Найквиста (рис. 3.101а) и Боде (рис. 3.101б). Перегибы на зависимости фазового угла от частоты, фиксируемые для образца без покрытия, обусловлены наличием на поверхности образца



Рис. 3.101. Диаграммы Найквиста с используемыми ЭЭС (на вставках) (a) и Боде (б), снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из DLD-магния: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

тонкой пленки естественного оксида/гидроксида. Значение модуля импеданса для этого образца в области низких частот невелико: $|Z|_{f=0,01 \ \Gamma \mu} = 23,7 \ Om \cdot cm^2$, это характеризует материал как коррозионно-активный и нуждающийся в дополнительн^ой защите.

Самыми высокими защитными свойствами среди исследованных покрытий обладает композиционный полимерсодержащий слой. Модуль импеданса на низких частотах для этого образца на 5 порядков величины больше, чем для образца с ПЭО-покрытием. При этом зависимость фазового угла от частоты отражает, с одной стороны, формирование полимерного слоя барьерного типа (на что указывает значение фазового угла, близкое к -90° на высоких частотах), а с другой – подтверждает наличие программируемых дефектов (значение фазового угла -30° на низких частотах).

Для моделирования экспериментальных EIS-спектров использовали эквивалентные электрические схемы (вставки на рис. 3.101а). Элемент *CPE* (элемент постоянного сдвига фаз), включает коэффициент *CPE* (*Q*) и показатель степени (*n*) [24,87,275,280]. Импедансный спектр для образца без покрытия был описан с помощью одной *R*–*CPE*-цепочки, для образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем – с помощью последовательно-параллельного соединения двух *R*–*CPE*-цепочек. Расчетные параметры элементов ЭЭС представлены в табл. 3.18. Для образца без покрытия *R*₁–*CPE*₁ соответствует естественной пленке на поверхности магния, о которой упоминалось ранее. Для образцов с покрытием наличие *R*₁–*CPE*₁ и *R*₂–*CPE*₂ цепочек обусловливается пористой и беспористой частями ПЭО-покрытия. Характер изменения параметров ЭЭС указывает на тенденцию повышения защитных свойств DLD-образца в результате нанесения на его поверхность базового ПЭО-слоя и последующего формирования на его основе компози-

ционного покрытия. В этом случае ПЭО-покрытие представляет собой матрицу, которая не обеспечивает максимальную защиту от коррозии, но придает материалу дополнительную биологическую активность за счет присутствия гидроксиапатита в его составе. Высокопористая структура ПЭО-слоя позволяет запечатывать поры биоинертным материалом, что улучшает его защитные свойства.

Стоит отметить, что с образованием ПЭО-слоя и композиционного покрытия возрастает сопротивление электролита. Этот эффект связан с повышением гидрофобных свойств поверхности за счет формирования покрытия и снижением смачиваемости исследуемой области образца. УПТФЭ-обработка приводит к установлению многомодальной/многоуровневой шероховатости поверхности и обеспечивает формирование трехфазной границы раздела (полимерсодержащий слой / воздух / электролит), вследствие чего модуль импеданса увеличивается в высокочастотном диапазоне на два порядка по сравнению с сопротивлением электролита для образца без покрытия (2 кОм·см² против 20 Ом·см²). Таким образом, модуль импеданса на высоких частотах включает в себя не только сопротивление электролита, но и сопротивление воздуха, захваченного на поверхности образца.

Для установления механизма коррозии образцы с защитными покрытиями и без них выдерживали в 3% растворе NaCl в течение 7 дней. После испытания образцы промывали деионизированной водой, высушивали на воздухе и исследовали методом РФА. Дифрактограмма продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности образца, обработанного методом ПЭО, после 7-дневной выдержки в растворе NaCl (рис. 3.102) указывает на присутствие Mg(OH)₂ в составе материала. Данный продукт, типичный для коррозии магния, был обнаружен в коррозионном слое образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. РФА композиционного покрытия, благодаря низкой концентрации продуктов коррозии, был аналогичен спектру, записанному до выдержки образца (рис. 3.95в). Этот результат подтверждает высокий уровень антикоррозионной защиты DLD-магния посредством формирования композиционного полимерсодержащего покрытия.

Схема механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием представлена на рис. 3.103. На начальной стадии выдержки образца в 3% растворе NaCl верхний слой полимера на поверхности ПЭО-покрытия блокирует проникновение агрессивных хлорид-ионов до подложки (рис. 3.103а). При увеличении времени выдержки слой УПТФЭ начинает деградировать (рис. 3.103б) и обеспечивает доступ Cl⁻ ионов к металлу через не полностью запечатанные поры ПЭО-покрытия (рис. 3.103в), что приводит к образованию и осаждению гидроксида магния в порах покрытия (рис. 3.103г).



Рис. 3.102. Дифрактограмма образца из DLD-магния с ПЭО-покрытием после 7 дней выдержки в 3% растворе NaCl



Рис. 3.103. Схема механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием: блокирование проникновения агрессивных хлорид-ионов к подложке DLD-магния (а), частичная деградация верхнего слоя (содержащего полимер) (б), проникновение Cl⁻-ионов к металлу (в), образование и осаждение продуктов коррозии (г)

Проведенные исследования показали перспективность создания магниевых имплантатов методом лазерной порошковой наплавки. Установлено, что использование аддитивной технологии для формирования магниевого имплантата не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия.

Таблица 3.18

	CPE ₁		P	CPE ₂		P	
Образец	Q ₁ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n	, Ом∙см²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n	OM·CM ²	
Без покрытия	6,8·10⁻³	0,56	5,1				
С ПЭО-покрытием	1,9·10 ⁻⁶	0,64	13,8	3,8.10⁻⁵	0,68	490	
С композиционным полимерсодержащим покрытием	3,2·10 ⁻¹⁰	0,90	2,4·10 ⁶	1,1.10-8	0,44	1,4·10 ⁸	

Рассчитанные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов DLD-магния с различными видами поверхностной обработки

Сравнение защитных свойств DLD-магния, магниевого деформируемого сплава MA8 и сплава Mg–0,8Са указывает на более низкое сопротивление процессам коррозии образцов, полученных по аддитивной технологии, как без покрытия, так и с ПЭО-слоем (таблицы 3.9, 3.12, 3.17). Результаты изучения локальных коррозионных процессов на образце DLD-магния с использованием методов SVET и SIET показали высокую коррозионную активность образца в 0,05 M растворе NaCl (незначительно зависящую от роста продуктов коррозии и существенно превышающую активность сплава магния MA8) и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала.

Образцы с композиционными кальций-фосфатными покрытиями, сформированными методом плазменного электролитического оксидирования на объемных образцах DLD-магния с последующей обработкой УПТФЭ, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого изделия по сравнению с необработанными DLD-образцами (табл. 3.17). 4-кратная УПТФЭ-обработка образцов DLD-магния позволяет превзойти антикоррозионные характеристики сплава магния MA8, обработанного полимером методом электрофоретического осаждения (таблицы 3.9, 3.17). Отсутствие продуктов коррозии на образце DLD-магния с композиционным покрытием, по данным РФА, указывает на высокий уровень антикоррозионной защиты, достигнутый за счет обработки полимером. УПТФЭ-обработка поверхности ПЭО-покрытия приводит к изменению морфологии и снижению пористости защитного слоя и шероховатости поверхности. Полученные данные свидетельствуют о низкой скорости резорбции образцов, сопоставимой со скоростью роста костной ткани, что позволяет рассматривать такие материалы и технологии их получения как перспективные для медицины.

Согласно данным скретч-тестирования, сформированные на образцах DLD-магния защитные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью.

Таким образом, морфологические, химические, электрохимические и механические свойства защитных, в том числе композиционных, покрытий на образцах магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (DLD), обеспечивают возможность реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями на поверхности в хирургической практике.

В данной главе в результате проведенного детального анализа электрохимического поведения сплавов МА8 и Мg–0,8Са в физиологических средах (среда для культивирования клеток млекопитающих – MEM, растворы NaCl) установлено влияние состава, микроструктуры и неоднородности биорезорбируемого магниевого сплава на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне с помощью локальных электрохимических методов, гравиметрического анализа скорости коррозии, традиционных электрохимических испытаний и анализа химического состава поверхности материала.

Установлено влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности сплавов магния, на скорость резорбции материала имплантата. Образование Mg^{2+} - и CO_3^{2-} -за-мещенного гидроксиапатита на поверхности материала в MEM обеспечивает низкий локальный pH среды вблизи поверхности образца (около 7,4–7,5) в отличие от традиционно высокого значения (около 11) для магния и его сплавов в растворе NaCl. Установлена более низкая электрохимическая активность сплавов MA8 и Mg–0,8Ca в MEM по сравнению с соответствующими характеристиками материала в 0,3 масс.% и 0,9 масс.% растворах NaCl. Например, для сплава Mg–0,8Ca в результате образования слоя, содержащего гидроксиапатит, снижается максимальная разница в локальной плотности тока, регистрируемая между анодной и катодной областями поверхности (с 40 до 3 мкA/см²), и коррозия магниевого сплава замедляется: I_C уменьшается, а $|Z|_{f\to0\,\Gamma_{\rm H}}$ увеличивается более чем на порядок.

Методом EIS с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем для образца в МЕМ установлены периоды формирования и разрушения слоя продук-

тов коррозии переменного состава, что обусловлено концентрацией участвующих в реакциях компонентов МЕМ. Показано, что данные процессы будут повторяться до тех пор, пока ионы, участвующие в формировании поверхностного слоя, не будут полностью израсходованы. Максимальное общее сопротивление пленки, сформированной в МЕМ, в 9 (для MA8) и в 41 (для Mg–0,8Ca) раз превышало значение данного параметра для пленки, сформированной в растворе NaCl.

Взаимодополняющие результаты данных комбинационного рассеяния и СЭМ– ЭДС-анализа поперечного сечения слоя продуктов коррозии, образуемого на поверхности магниевых сплавов в MEM, продемонстрировали его двухслойную структуру: соединения MgO/Mg(OH)₂ образуют внутренний подслой продуктов коррозии, тогда как соединения Ca_x(H_vPO₄)₂ (включая гидроксиапатит) входят в состав внешнего слоя.

Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплавов магния MA8 и Mg–0,8Ca (как без защитного слоя, так и с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием) в среде MEM и растворе NaCl. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образованными на поверхности магниевого сплава в среде MEM. Установлены изменения основных электрохимических параметров в процессе эволюции поверхностной пленки, характеризующие стадию ее роста и последующую деградацию. В порах и на поверхности ПЭО-покрытия также выявлено образование гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между подложкой сплава магния, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM. Меньшая величина максимального значения локального pH, равная 8,0, зафиксированная для сплава с покрытием методом SIET, в сравнении с величиной этого показателя для образца без защитного слоя (pH = 9,0) указывает на то, что компоненты ПЭО-слоя поставляют в коррозионную среду ионы Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻ и HPO₄²⁻, а это интенсифицирует процесс формирования гидроксиапатитоподобных продуктов, замедляющих деградацию материала.

Показано, что технологии SVET и SIET (с pH-селективным микроэлектродом) являются эффективными методами, позволяющими установить влияние вторичных фаз на общую тенденцию коррозионной деградации. Доказано анодное поведение фазы Mg₂Ca. Оптимизированы параметры локальных электрохимических методов для исследования поверхности биорезорбируемого материала в условиях *in vitro*.

Оценка особенностей протекания коррозионного процесса на микроуровне с помощью традиционных (EIS, PDP, OCP) и локальных сканирующих электрохимических методов (SVET, SIET) показала, что модификация поверхности сплава методом ПЭО способствует существенному повышению защитных свойств поверхностного слоя, позволяя контролировать процесс биодеградации материала. Установлено, что образец с ПЭО-покрытием повышает устойчивость сплава в физиологических средах (таких как MEM). Например, для сплава Mg–0,8Са с защитным слоем в среде MEM максимальная электрохимическая активность была зафиксирована после 72 ч испытаний, тогда как для образца без покрытия – в первые 12 мин пребывания в среде. Более того, формирование ПЭО-покрытия обусловило двукратное снижение величины плотности тока коррозии и увеличение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в сравнении с материалом без покрытия. Установлены морфологические изменения защитного слоя, кинетика его деградации в процессе выдержки образца в MEM.

С целью создать надежный защитный слой, сохраняющий биоактивные свойства Мg-содержащего материала, была проведена модификация ПЭО-слоя путем EPD-обработки его с использованием УПТФЭ. EPD-обработка снижает шероховатость покрытия и делает поверхность более гладкой по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Запечатывание пор в базовом ПЭО-покрытии с помощью УПТФЭ было подтверждено с помощью СЭМ– ЭДС-анализа поперечного шлифа образца по распределению фтора в покрытии. При этом сформированное композиционное покрытие со временем обеспечивает контролируемый доступ компонентов активной среды к подложке за счет дозированного запечатывания пор. Композиционные защитные слои ограничивают доступ агрессивной среды к материалу, повышая защитные антикоррозионные свойства покрытий, с одной стороны, и, за счет своего уникального состава, будут ускорять рост костной ткани, с другой, что позволяет рассматривать такие сформированные материалы как перспективные для имплантационной хирургии.

Предложен способ формирования биоактивного антикоррозионного покрытия на поверхности чистого магния, изготовленного по аддитивной технологии, и сплавов магния, принадлежащих к различным системам. Сделано предположение, что высвобождение ионов кальция, магния и фосфат-ионов в процессе деградации покрытия и подложки сплава будут оказывать положительное влияние на процесс формирования костной ткани, а развитый рельеф будет способствовать адгезии и дифференциации клеток, формирующих костный матрикс.

Предложен способ формирования на объемных образцах DLD-магния композиционного кальций-фосфатного покрытия при использовании метода плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой УПТФЭ. Такое покрытие при 4-кратной УПТФЭ-обработке превосходит антикоррозионные характеристики полимерсодержащего покрытия на сплаве магния MA8. При этом сформированное на DLD-магнии керамикоподобное биоактивное кальций-фосфатное покрытие, модифицированное полимером, может способствовать усилению остеогенеза, а антикоррозионные свойства защитного слоя на магниевом имплантате обеспечат необходимую скорость биодеградации материала, сопоставимую со скоростью роста костной ткани. Глава 4

Научные основы и принципы формирования на базе метода ПЭО самозалечивающихся покрытий на сплаве магния

4.1 Принципы функционирования покрытий с активными защитными свойствами

Серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы используются в качестве 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, что составляет 3–4 % валового внутреннего продукта. Например, США в 2016 г. на устранение последствий от коррозии потратили 1,1 трлн долларов [630], Канада в 2003 г. – 46,4 млрд долларов [340]. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деструкции материалов, необходимо разработать технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия, но и расширить область практического применения материалов.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. Перспективными в этом направлении считаются слои, формируемые плазменным электролитическим оксидированием [170,631,632]. Такие слои обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к защищаемому материалу [24]. 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 [87]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [294]. 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. Такие антикоррозионные

покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [87,88].

В настоящее время растет число публикаций по формированию и изучению свойств защитных слоев с функцией самовосстановления [163,280,633–642]. Разрабатываются альтернативные способы импрегнирования в состав покрытия активных компонентов, способствующих подавлению коррозионного процесса, устанавливаются механизмы и эффективность действия ингибиторов коррозии (рис. 4.1). 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 меха-



Рис. 4.1. Механизм коррозионной деградации и защитного действия покрытий на сплаве магния AM50 в растворе NaCl: (а) базовое ПЭО, (б) ПЭО + галлуазитные нанотрубки (halloysite nanotubes) (ПЭО+HNT), (в) ПЭО + галлуазитные нанотрубки + бензотриазол (ПЭО+HNT+BTA) [88]



Рис. 4.2. СЭМ-изображения микрочастиц гидроксиапатита (НАР, hydroxyapatite microparticles), обработанных ингибиторами: (а) La³⁺, (б) Ce³⁺, (в) салицилальдоксим (Sal), (г) 8-оксихинолин [167]

Рис. 4.3. Схема подавления коррозионного процесса за счет действия ингибитора, находящегося в составе защитного покрытия [644]



низмы защиты от повреждений и восстановления целостности покрытия. Разрабатываются самовосстанавливающиеся покрытия с наноконтейнерами для ингибиторов коррозии (рис. 4.2) [167,643]. 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. 4.3).

В настоящее время изучены принципы действия многих ингибиторов, и каждый имеет определенные недостатки. Некоторые из них могут быть устранены путем внедрения ингибитора коррозии в структуру, играющую роль контейнера, т.е. капсулированием 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) за счет образования продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) за счет образования защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [157]. 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 [167].

В настоящее время активно разрабатываются самозалечивающиеся покрытия для защиты магниевых и алюминиевых сплавов и повышения их коррозионных свойств [163, 633,635,637,638,640,641,643]. Химическими веществами, способными снизить коррозионную активность материала, являются хелатирующие агенты, среди которых наиболее известен 8-оксихинолин (8HQ). Он используется при формировании самозалечивающих-ся покрытий [645]. В работе [638] 8HQ служит ингибитором коррозионного процесса на поверхности магниевого сплава AZ31 (масс.%: 95,546 Mg, 3,0 Al, 1,0 Zn, 0,43 Mn, 0,01 Si, 0,01 Cu, 0,001 Ni, 0,003 Fe). 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 [639,640]. Действие ингибитора связано также с адсорбцией молекул 8HQ на поверхности, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl⁻ и OH⁻.

Результаты работ различных научных коллективов свидетельствуют о возможности формирования ингибиторсодержащих покрытий на базе многофункциональных слоев. Например, в работе [646] представлен процесс импрегнирования 8-оксихинолином слоистых двойных гидроксидных покрытий на сплаве магния. Такие ингибиторсодержащие покрытия показали более высокую коррозионную стойкость даже после 30 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl, в сравнении с покрытием, не содержащим ингибитор.

Было обнаружено положительное влияние 8HQ на коррозионную активность сплава AZ31 путем создания гибридного золь-гель покрытия с внедрением в его состав ингибитора коррозии [638]. 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 [647] 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 M 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 [648] исследованы поверхностные слои, полученные на сплаве магния сочетанием метода плазменного электролитического оксидирования и обработки 8-оксихинолином. Образцы с ПЭО-покрытием погружали при 298 К в раствор 8-оксихинолина в этаноле с концентрацией 0,05 М и 0,1 М 8НQ 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 предполагают, что кристаллическая структура Mg(8HQ),, сформированная на неорганической поверхности, может быть использована в биосенсорах, антиоксидантах, биоаналитических устройствах и в промышленном катализе.

Целью исследования [649] было определение электрохимических и фотокаталитических свойств поверхностных слоев, полученных с помощью плазменного оксидирования сплава магния AZ31 в электролитах с добавлением наночастиц TiO₂ и SnO₂ и последующей обработкой в ингибирующих растворах. Постобработка представляла собой выдержку образцов в течение 1 сут при 298 К 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. Было 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 S.V. Lamaka с соавторами [163] добавляли Ce³⁺ 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 [641]. Было установлено, что 8HQ эффективно защищает магниевый сплав от коррозии.

Влияние ингибиторов коррозии, включающих алифатические и ароматические карбоксилаты и неорганические соли, на коррозионные характеристики магниевого сплава, содержащего редкие земли GW103 (масс.%: 10,4 Y; 3,3 Gd; 0,46 Zr), изучено в работе [642]. Установлено уменьшение скорости коррозии магниевого сплава GW103 при использовании данных ингибиторов.

Влияние 8HQ на свойства анодных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности магниевого сплава AZ91, показано в работе [633]. 8HQ добавляли в состав электролита для МДО, наблюдая увеличение коррозионного сопротивления анодных покрытий на поверхности магниевого сплава методом потенциодинамической поляризации. Авторами установлено, что 8HQ участвует в формировании покрытия и изменяет его цвет.

Для антикоррозионной защиты алюминия в работе [635] использовался новый способ формирования в полиэлектролитных растворах наноструктурного покрытия, включающего ингибитор коррозии 8HQ и наночастицы диоксида титана. При облучении ультрафиолетом, в результате которого происходит изменение электронной плотности TiO₂, 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.

В данной главе предложен оригинальный способ формирования на сплавах магния, путем ПЭО и последующей импрегнации формируемого пористого слоя ингибитором коррозии, композиционных покрытий, проявляющих свойства самозалечивания; установлены, изучены и детально описаны их электрохимические и защитные свойства.

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 (SVET) и метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET) – в сочетании с традиционными электрохимическими методами: электрохимической импедансной спектроскопией (EIS) и потенциодинамической поляризацией (PDP).

4.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния

Процесс создания самовосстанавливающегося защитного покрытия включал две стадии. На первой получали покрытие на поверхности магниевых сплавов в базовых электролитах. Базовый слой создавали методом ПЭО на деформируемом сплаве магния MA8 в водном СФ-электролите (способ обработки указан в разделе 2.2.1) [87,131,266–268,650,651]. 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_7 NO). Раствор 8HQ готовили посредством растворения 8HQ и гидроксида натрия NaOH в деионизирования воде при 90 °C при постоянном перемешивании (350 ± 100) об/мин. Исследованиями [87,170] установлено, что наибольшее количество 8HQ (около 3 г/л) растворяется при рH 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 °C. Затем образцы сушили при температуре 65–75 °C 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 %. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находился на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии [652].

Электрохимические свойства образцов с покрытием и без покрытия

Локальные электрохимические методы

Гетерогенность и электрохимическую активность образцов магниевого сплава с 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 разделе 1.2 [146]. Локальный pH и локальная плотность тока измерялись квазиодновременно. Измерения SVET/SIET проводились с использованием коммерческой системы Applicable Electronics (США).

Анализ данных SVET (рис. 4.4) указывает на низкую электрохимическую активность образца с СФ-покрытием. Локальная плотность анодного тока в первый час выдержки образца не превышала 1 мкА/см², что свидетельствует о высоких антикоррозионных свойствах, достигаемых обработкой сплава методом ПЭО. Несмотря на то что интенсивных коррозионных процессов материала методом SVET не было обнаружено, локальные значе-



Рис. 4.4. Оптические изображения области сканирования, а также 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 M растворе NaCl

ния pH по поверхности исследуемого материала (карта SIET, 1 ч) находились в диапазоне 8,5–9,0. Такое подщелачивание среды (уравнения 2.4, 2.46) 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 областей на поверхности материала было зарегистрировано на микроуровне. Методом SIET в этих областях образца сплава с покрытием также установлены зоны с высоким значением pH. Полученные результаты указывают на более высокую чувствительность метода SIET 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 наблюдалось 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/см², 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-методами 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.

Подобное коррозионное поведение было установлено и для образца с ГФ-покрытием (рис. 4.5). Но разрушение данного покрытия было зафиксировано уже после 12 ч выдержки материала (для СФ-покрытия через 20 ч). Этот эффект обусловлен меньшей компактностью и более высокой пористостью ГФ-покрытия по сравнению с СФ-слоем, подтвержденными с помощью СЭМ–ЭДС-анализа. Начальная стадия деградации защитного ПЭО-слоя была обнаружена с помощью метода 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. 4.5).

Традиционные электрохимические методы

Электрохимические свойства образцов с различными покрытиями и без покрытия исследовали также методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с использованием электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами $20 \times 20 \times 1$ 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% 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 ОСР – потенциала разомкнутой цепи.



Рис. 4.5. Оптические изображения области сканирования, а также 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 M растворе NaCl

Методом PDP образцы поляризовали начиная от потенциала $E = E_{\rm C} - 300$ мВ до $E_{\rm C} + 900$ мВ. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Расчет основных коррозионных параметров по экспериментальным поляризационным кривым (рис. 4.6) был проведен с использованием метода Левенберга–Марквардта (LEV), согласно уравнению (2.66).

Значение плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор, составило 86 нА/см², что в 1000 раз меньше, чем для образца без защитного покрытия (53 мкА/см²), и почти в 10 раз меньше, чем для образца с базовым ПЭО-слоем (810 нА/см²) (табл. 4.1).

Анализ экспериментальных данных (табл. 4.1) показывает улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении не только с материалом без защитного слоя, но и с базовым ПЭО-покрытием. Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8HQ, имеет более положительный коррозионный потенциал и более высокое значение поляризационного сопротивления ($R_p = 420 \text{ кOm} \cdot \text{сm}^2$) в сравнении с образцами без защитного слоя ($R_{\rm p} = 1,8$ кОм·см²) и с базо-



Рис. 4.6. Поляризационные кривые, записанные в 3% растворе хлорида натрия, для сплава МА8 с поверхностными слоями различного уровня антикоррозионной защиты

вым ПЭО-покрытием ($R_p = 60 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) (табл. 4.1). В табл. 4.1 также представлены тафелевские анодный, β_a , и катодный, β_c , углы наклона соответствующих линейных участков поляризационных кривых, рассчитанные с использованием метода LEV [274,275]. Значение хи-квадрата (χ^2) при расчете параметров не превышало 0,1, что можно объяснить неидеальной поверхностью исследуемого образца.

Таблица	4.	1
Гаолица		•

Образец	Z _{f=0,1 Гц} , Ом∙см²	<i>I_C</i> , А/см ²	<i>Е</i> _с , В	<i>R</i> _р , Ом∙см²	β _а , мВ/ декада	β _с , мВ/ декада
Без покрытия	1,9·10 ³	5,3·10⁻⁵	-1,59	1,8·10³	77	169
С ПЭО-покрытием	3,0 · 10⁴	8,1·10 ⁻⁷	-1,51	6,0·10 ⁴	264	296
С ингибиторсодержащим покрытием	1,7·10⁵	8,6·10 ⁻⁸	-1,44	4,2.10⁵	114	168

Основные электрохимические параметры образцов с различными поверхностными слоями

Примечание. По данным потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии.

Изменение электродного потенциала во время выдержки в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава MA8 с различными видами поверхностной обработки представлено на рис. 4.7. Последнее значение потенциала поддерживалось потенциостатически при последующем проведении измерений методом EIS.

Влияние способа обработки поверхности образцов на их электрохимические свойства оценивали с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Для записи спектров EIS использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Спектры были записаны при потенциале свободной коррозии (ОСР), 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).





Рис. 4.7. Изменение электродного потенциала во времени (15 мин) в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава MA8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Спектры были получены в 3% растворе NaCl до (рис. 4.8) и после (рис. 4.9) потенциодинамической поляризации, используемой для интенсификации коррозионного процесса. Импедансные спектры содержат экспериментальные данные и теоретические кривые, описывающие экспериментальные результаты посредством ЭЭС (рис. 4.10). Теоретические кривые на рисунках 4.8 и 4.9 построены на основании рассчитанных параметров ЭЭС (табл. 4.2).



10

10

ZI (OM·CM²)

CONTRACTOR OF CONT

Рис. 4.9. EIS-спектры, снятые в 3% растворе хлорида натрия после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния MA8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: (а) – диаграммы Найквиста, (б) – диаграммы Боде. Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 4.2



Путем моделирования экспериментальных EIS-данных с использованием ЭЭС рассчитаны 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 (табл. 4.2). Погрешность для расчетных значений основных параметров (*CPE* и *R*) эквивалентных электрических схем (ЭЭС) не превышала 5 %.

Таблица 4.2.

	CPE ₁		D	CPE ₂		P
Образец	Q ₁ , Cm·cm ⁻² ·c ⁿ	n ₁	Om·cm²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n ₂	~ ₂ , Ом∙см²
Без покрытия	-	_	-	7,6·10 ⁻⁶	0,93	1,7·10 ³
	-	-	-	2,0.10-4	0,96	1,1·10 ²
С ПЭО-покрытием	1,6·10 ⁻⁷	0,79	4,8·10 ³	1,3·10 ⁻⁷	0,80	2,4·10 ⁴
	-	-	-	5,2·10⁻⁵	0,88	8,6·10 ²
С ингибиторсодержащим по- крытием	6,3·10 ⁻⁸ 4,1·10 ⁻⁷	0,83 0,67	5,0·10 ³ 3,9·10 ³	6,0·10 ⁻⁸ 5,9·10 ⁻⁷	0,98 0,76	2,7·10⁴ 2,5·10⁴

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

Анализ графиков зависимости модуля импеданса от частоты (диаграмма Боде, рис. 4.8б) подтверждает выводы, сделанные на основе результатов PDP-теста. Значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1} \Gamma_{RI}$ для образца с ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раз выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на 2 порядка выше, чем для сплава без покрытия: 170 кОм см² против 30 и 1,9 кОм см² соответственно (табл. 4.1).

Зависимость фазового угла θ от частоты (диаграмма Боде, рис. 4.8б) 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. 4.86), описываемой ЭЭС с одной *R*–*CPE*-цепочкой (*CPE* – элемент постоянного сдвига фаз) (рис. 4.10а) [24]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе для электрохимического моделирования EIS-спектров, хорошо коррелируют с ЭЭС, используемыми различными научными группами [16,280,660– 664,416,653–659].

В импедансном спектре базового ПЭО-покрытия две временные константы (рис. 4.86). 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. 4.106).

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 (2.68). Использование элемента *СРЕ* в эквивалентной электрической схеме обусловлено неоднородностью исследуемой системы.

Рассчитанные значения параметров элементов ЭЭС (табл. 4.2) полностью согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (табл. 4.1).

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) указывает на снижение диаметра каналов пор и общее уменьшение количества дефектов на поверхности покрытия. Отклонение величины параметра *n* в табл. 4.2 от 1 описывает уровень гетерогенности сформированных слоев.

После проведения потенциодинамической поляризации образцов, активирующей анодное растворение, величина модуля импеданса, измеренного на частоте f = 0,1 Гц (рис. 4.9б), составила для образца с ингибитором 26 кОм см², что значительно превышает величину данного параметра для образцов без защитного слоя (0,13 кОм см²) и с базовым ПЭО-слоем (1,5 кОм см²). Это дополнительно свидетельствует о сохранении повышенных защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия после коррозионного воздействия в результате анодной поляризации.

EIS-спектры, представленные на диаграмме Боде (рис. 4.96), для базового ПЭОслоя характеризуются одной ярко выраженной временной константой, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия, реализуемого при PDP-тесте. Импедансный спектр можно моделировать с использованием последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемы, включающей две *R–CPE*-цепочки (рис. 4.10б), однако при этом точность расчета снижается: $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ для ЭЭС с одной *R–CPE*-цепочкой (рис. 4.10б), $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-2}$ для ЭЭС с двумя *R–CPE*-цепочками (рис. 4.10б).

Для ингибиторсодержащего покрытия 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. Моделирование импедансных спектров (табл. 4.2) показывает, что если полное сопротивление базового ПЭО-слоя (R_1+R_2) после поляризационного воздействия снижается более чем в 30 раз (с 29 до 0,86 кОм·см²), то для ингибиторсодержащего покрытия данная величина практически не изменяется (32 кОм·см² до поляризации и 29 кОм·см² после). Это является следствием наличия у покрытия, импрегнированного 8HQ, дополнительных защитных свойств, активирующихся при интенсивном коррозионном воздействии агрессивной среды и препятствующих значительной деградации образца.

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была рассчитана по формуле

$$\Im U = ((I_{0} - I_{0}) / I_{0}) \cdot 100\%, \tag{4.1}$$

где I_{C0} и I_{C^+} – плотность тока коррозии (А/см²), рассчитанная по потенциодинамической кривой, для образца с покрытием без ингибитора и с ингибирующим агентом соответственно. Значение $\mathcal{I}U$ было равно 75 %.

Установленная величина плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор (табл. 4.1), на 3 порядка ниже значения соответствующего параметра для сплава без защитного слоя. Величина полного сопротивления переменному току (модуля импеданса, измеренного на низкой частоте 0,1 Гц) на 2 порядка превышает значение для образца без покрытия. После потенциодинамической поляризации величина комплексного сопротивления снижается, однако по-прежнему остается на 2 порядка выше для магниевого сплава с ингибиторсодержащим покрытием по сравнению с необработанным сплавом.

Для установления скорости коррозионной деградации с помощью волюмометрического анализа образцы размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм (общая площадь поверхности 2,6 см²) выдерживали в коррозиметре, заполненном 3% раствором NaCl. Скорость деградации для образцов с импрегнированным 8-оксихинолином защитным покрытием, оцененная согласно уравнению (2.73), 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 MA8 без защитного слоя – 1,038 мм/год. Сравнение этих величин указывает на снижение 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 [366]. 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 ($R_p = 420 \text{ кOm} \cdot \text{cm}^2$; $I_c = 86 \text{ нA/cm}^2$) 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 ингибитор-содержащего 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 ингибиторами коррозии, такими как 8-оксихинолин [163,633,638,639,641,665].

4.3 Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием с искусственно созданным дефектом: 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 [40–42,160,161,666,667]. Поэтому исследование защитных свойств покрытия с искусственным дефектом в присутствии ингибитора коррозии является лучшим способом для понимания и детального изучения кинетики и механизма процесса самовосстановления поверхностных слоев. Для изучения в агрессивной среде интенсивности ингибирования коррозионного процесса самозалечивающегося защитного слоя с искусственно сформированным дефектом была использована система SVET/SIET Applicable Electronics (США). Технологии SVET/SIET позволяют получить детальную информацию о процессе коррозии на границе раздела гетероструктура/электролит и защитных свойствах покрытия [668–672].

При проведении SVET/SIET тестов H⁺-селективный микроэлектрод был откалиброван в 0,05 M растворах NaCl при фиксированных значениях pH. Угол наклона нернстовской зависимости (электродной функции) составлял (58,3 ± 0,5) мВ/рН. Образцом служила пластина ($2 \times 1 \times 0,2$ см) магниевого сплава MA8 с покрытием, установленная на полимерной таблетке. Исследуемая область образцов варьировала в зависимости от режима съемки и не превышала 16 мм² (после изоляции воском). Все образцы были исследованы в 0,05 M 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.

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 [170,666,673].

Перед проведением электрохимических исследований на поверхности базового и самовосстанавливающегося покрытий был сформирован дефект в виде царапины на установке Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария) (рис. 4.11). Скретч-тестирование проведено 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. Длина полученного дефекта на поверхности ПЭО-покрытия была 2 мм, глубина царапины, установленная профилометром, –

20 мкм, ширина – 250 мкм. Для полной сопоставимости полученных результатов геометрические пропорции царапины (глубина, длина и ширина) на ингибиторсодержащем покрытии и базовом ПЭО-слое были идентичны.

Чтобы оценить степень подавления коррозионной активности на микроуровне в области дефекта на ингибиторсодержащем покрытии, были проведены локальные электрохимические измерения [674].

Морфология поверхности и толщина полученного покры-



Рис. 4.11. Искусственный дефект на поверхности базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8. Контуром обозначена исследуемая область

тия исследованы с помощью СЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения ингибиторсодержащего покрытия (рис. 4.12). Поперечное сечение ПЭО-покрытия готовили методом шлифовки и полировки образца (методика описана в разделе 2.5). Установлено, что после введения в пористую часть покрытия ингибитора коррозии его средняя толщина, 16 мкм, не изменилась. Поверхность композиционного покрытия является однородной, имеет пористую структуру, которая служит в качестве контейнера для ингибитора.

В области с искусственно созданным дефектом базового ПЭО-покрытия процесс коррозии начался сразу после взаимодействия дефектной области с 0,05 M раствором NaCl. Спустя 2 ч пребывания образца в агрессивной среде была зафиксирована методом SVET локальная анодная зона (зона с высокими значениями плотности тока) в левой части дефектной области (рис. 4.13).



Рис. 4.12. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ингибиторсодержащего покрытия. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40



Рис. 4.13. Карты SVET, отражающие распределение локальной плотности тока по поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной областью (а) спустя 2 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl и самозалечивающегося покрытия с дефектной областью (б) спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Красно-оранжевая зона – анодная область с более высокими значениями плотности тока. Область царапины обозначена пунктиром. Исследуемая зона отмечена контуром на рис. 4.11.
Следует отметить, что в неповрежденной зоне может происходить деструкция ПЭОслоя, 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.

Активацию коррозионного процесса для образца с ингибиторсодержащим покрытием на правом участке дефектной области зарегистрировали технологией SVET спустя 4 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде (рис. 4.13). Было установлено формирование анодной зоны.

По данным SVET, для магниевого сплава с базовым ПЭО-слоем (рис. 4.13) спустя 2 ч экспонирования в коррозионной среде максимальная разница значений плотности тока (Δi_{max}) между катодными (областями с низкими значениями плотности тока) и анодными зонами составила 100 мкА/см². Для самовосстанавливающегося покрытия интенсификация коррозионного процесса (формирование анодной зоны) произошла только спустя 4 ч экспонирования. Разность плотности тока между катодной и анодной зонами была равна $\Delta i_{max} = 3,2$ мкА/см² (рис. 4.13).

Полученные результаты показывают, 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.

С помощью технологии SIET на базовом ПЭО-покрытии в области царапины было зарегистрировано формирование микрогальванопары спустя 2 ч воздействия агрессивной среды на образец (рис. 4.14). Правая часть дефектной зоны выступает в роли локального катода (область с более высокими значениями рН), левая – в роли локального анода (область с меньшими значениями рН).



Реакция восстановления водорода из воды служит основным катодным процессом (2.46), приводящим к локальному подщелачиванию среды, в результате чего, согласно

Рис. 4.14. 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

экспериментальным данным метода SIET, pH раствора повышается до 12,6. В анодной области реализуется окисление магниевого сплава (2.4).

Снижение pH в локальной анодной зоне до значения <8 (рис. 4.14) объясняется реакцией растворения и гидролиза магния (3.13).

Учитывая, что величина pH в дефектной зоне базового ПЭО-слоя достигает 12 (рис. 4.14), в самозалечивающемся покрытии ингибитор коррозии, адсорбированный на поверхности и в порах близлежащего неповрежденного ПЭО-слоя, будет интенсивнее растворяться и взаимодействовать с ионами Mg²⁺, так как растворимость 8HQ увеличивается в щелочных средах [87,170].

Повышение защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия обусловлено реакцией 8HQ с ионами магния, образованными по реакции (2.4), с формированием внутрикомплексного хелатного соединения, а именно оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, защищающего ПЭО-слой от прямого коррозионного воздействия агрессивной среды (обобщенная реакция (4.2). 8HQ слаборастворим в водных растворах при pH = 7 и в результате импрегнации ПЭО-слоя осаждается на поверхности и в порах покрытия, где находится в исходном состоянии. Химическая реакция 8HQ с ионами магния реализуется после повреждения покрытия (формирования микродефектов) в ходе процесса коррозии и осуществляется по обозначенному выше механизму с образованием малорастворимого хелатного комплекса. Изменения pH в зоне дефекта – в анодной (2.4, 3.13) и катодной областях (2.46) – повышают растворимость 8-оксихинолина и обеспечивают его взаимодействие с ионами Mg^{2+} (4.2):

$$Mg + 2 \longrightarrow_{OH} N \xrightarrow{N \longrightarrow_{Mg}} H_2 + H_2$$
 4.2

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. 4.15). Полученный результат вызван реакцией ионов Mg²⁺, выделившихся при анодном процессе деструкции сплава (2.4), с адсорбированным в порах и на поверхности защитного слоя 8HQ по обобщенной реакции (4.2). Высокие значения pH объясняются присутствием ионов OH⁻, образованных при катодном процессе коррозии магния (2.46). Взаимодействие ионов магния с 8-оксихинолином по реакции (4.2) 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 (3.13).

Невысокая величина $\Delta pH = 0,6$ между точками экстремума в анодной и катодной зонах сплава с самозалечивающимся покрытием (рис. 4.15) при экспонировании в 0,05 M растворе NaCl по сравнению с начальным значением $\Delta pH = 7,2$ для базового ПЭО-покрытия (рис. 4.14) указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с покрытием, импрегнированным ингибитором. Данный результат обусловлен взаимозависимостью параллельных реакций (2.46) и (2.4): при медленном окислении магния (2.4) за счет импрегнирования 8HQ в покрытие скорость эмиссии OH⁻ в коррозионную среду (2.46) также не будет высокой, и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.



Рис. 4.15. Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч пребывания в 0,05 M 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 в области дефекта на начальной стадии коррозионного процесса.

Основными химическими реакциями, реализующимися в процессе коррозии и самозалечивания, являются (2.4, 2.46, 3.13, 4.2). Среди них катодная реакция выделения водорода (2.46), за которой следуют процесс подщелачивания среды (выделение гидроксид-ионов) и анодная реакция растворения магния (2.4). Это стандартный процесс, происходящий в зоне дефекта для базового ПЭО-покрытия. Усиление защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия является результатом образования Mg(8HQ)₂ в зоне дефекта (анодные участки). Данные процессы на поверхности покрытий в хлоридсодержащих средах подтверждены методами SVET и SIET. В таких средах в области дефекта могут происходить и другие химические реакции, но, согласно литературным данным [9,255] и результатам предыдущих исследований [131], эти реакции не оказывают существенного влияния на основной процесс коррозии магния и его сплавов.

Деградация локальной анодной зоны была подтверждена данными оптической микроскопии (рис. 4.16, левая часть зоны дефекта). Следует отметить, что через 18 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде зарегистрировано методом SVET снижение электрохимической активности в дефектной зоне, что связано со снижением скорости коррозионного процесса за счет пассивации материала, формирования пленки продуктов 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.

Сопоставляя оптические изображения образцов с покрытиями после 24 ч пребывания в хлоридсодержащем растворе (рис. 4.16), можно заключить, что покрытие с ингиби-



Рис. 4.16. Оптическое изображение поверхности образцов с дефектом в базовом ПЭО-слое (а) и в самозалечивающемся покрытии (б) спустя 24 ч пребывания в 0,05 M растворе NaCl



Рис. 4.17. Карта SIET по распределению pH на поверхности образца с дефектом в базовом ПЭО-покрытии спустя 30 ч пребывания образца в 0,05 M растворе NaCl. Вся зона дефекта стала анодной (синяя область)

тором коррозии подверглось коррозионной деградации незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наибольшая деструкция в зоне дефекта наблюдается в ее правой области (рис. 4.16б), что согласуется с результатами SVET (рис. 4.13): на данном участке была зафиксирована зона локальной анодной активности, характеризующаяся высокими значениями локальной плотности тока.

Процесс коррозии на поверхности базового ПЭО-слоя, согласно данным SIET, начал равномерно развиваться по всей зоне дефекта после 30 ч выдержки образца (рис. 4.17). Значения pH во всей зоне дефекта были менее 8, т.е. вся эта область была анодной.

У образца с ингибиторсодержащим покрытием спустя 30 ч выдержки локальная плотность тока в зоне дефекта возрастает до 6 мкА/см² (рис. 4.18а). Интенсификация коррозионной активности наблюдается по всему дефектному участку (зеленая, желтая и красная зоны) с локализацией анодной области в левой части царапины (желтая область). Судя по значениям локального pH, полученным методом SIET, электрохимическая активность в зоне дефекта ингибируется 8-оксихинолином, так как в зоне царапины по-прежнему

регистрируется подщелачивание среды. Отметим, что на этом этапе выдержки образца в результате аккумулирования ОН⁻ верхний предел pH увеличился всего на 0,77 по сравнению с таковым для образца через 4 ч пребывания в растворе: 9,73 (рис. 4.18б) против 8,96 (рис. 4.15). Величина Δ pH = 0,56 против Δ pH = 2,7 для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.17), что свидетельствует о более низкой скорости коррозионных процессов, вызывающих деструкцию материала (реакции 2.4, 2.46), в области дефекта самозалечивающегося покрытия.

Как следует из результатов, полученных методом SVET (рис. 4.19), в локальной анодной зоне искусственно сформированного дефекта на поверхности ингибиторсодержащего покрытия наблюдается постепенное увеличение коррозионной деградации (увеличение плотности тока со временем выдержки). Тем не менее максимальная плотность тока для самовосстанавливающегося покрытия спустя 7 сут выдержки достигает всего 12 мкА/см², в то время как для образца с базовым ПЭО-слоем уже после 2 ч пребывания в агрессивной среде значение локальной плотности тока в зоне дефекта было равно 100 мкА/см² (рис. 4.13). Таким образом, в результате импрегнирования покрытия ингибитором интен-



Рис. 4.18. Карты SVET (a) и SIET (б) распределения значений локальных плотности тока и pH 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



Рис. 4.19. Картирование методом SVET, представляющее динамику распределения значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после пребывания в 0,05 M 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 искусственно созданного дефекта (центральная часть карт)

сивность протекания коррозионного процесса на поверхности самовосстанавливающегося покрытия снизилась в сравнении с базовым ПЭО-слоем в 8 раз.

Эти данные согласуются с результатами оптической микроскопии (рис. 4.20), 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 деградации сплава с ингибиторсодержащим покрытием существенно ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.16).

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия в течение 7 сут выдержки образца в коррозионно-активной среде (рис. 4.21) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8HQ даже после недельной выдержки в 0,05 M растворе NaCl. Зона дефекта по-прежнему является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца, что указывает на защиту ингибитором анодного участка поверхности от коррозии. Величина ΔpH по поверхности образца равна 1,2, что свидетельствует о реализации 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 M растворе хлорида натрия величина ΔpH была 7,2, т.е. в 6 раз выше значения данного параметра для самовосстанавливающегося покрытия.

По завершении электрохимических SVET/SIET-испытаний образцы с базовым ПЭО-слоем и с самозалечивающимся покрытием промыли деионизированной водой для



Рис. 4.21. Карты SIET, представляющие динамику распределения значений локального pH для образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после выдержки в 0,05 M 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

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 8HQ, импрегнированным в ПЭО-покрытие, 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.

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 (3 г/л), ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия окружающей среды (0,05 M раствор NaCl) увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (происходит снижение плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см²) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET путем анализа характера распределения значений локального рН на поверхности образца определен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия.

4.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов

Выше показано, что морфология ПЭО-покрытия позволяет модифицировать оксидный слой ингибиторами, способствующими существенному улучшению коррозионных свойств изделия в целом. Описано формирование самозалечивающегося покрытия на сплаве магния MA8 в силикатно-фторидном электролите с использованием метода ПЭО и последующего импрегнирования его пористой части ингибитором коррозии [87,170,270]. 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 снижения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора предложена дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8HQ ПЭО-покрытии [675]. Такой слой должен способствовать повышению коррозионной стойкости, а также обеспечивать направленное действие ингибитора при повреждении по-крытия и нарушении его целостности. Для проверки данной гипотезы необходимо устано-

вить 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 MA8. 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 различных защитных слоев предварительно сформировали две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в силикатно-фторидном (СФ) электролите по методике, описанной в разделе 2.2.1. Вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ-электролит), по методике, представленной в разделе 3.6.

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 4.2.

Затем поры ингибиторсодержащего покрытия контролируемо запечатывали полимером. Были сформированы два вида гибридных покрытий. Первый – с использованием 15% суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) в изопропаноле методом погружения (см. раздел 2.5). Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270 °C. Затем образцы охлаждали до 25 °C. В данной работе использовали однократную (1x) и трехкратную (3x) обработку: ПЭО+8HQ+УПТФЭ(1x) и ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3x). Второй вид покрытия (ПЭО+8HQ+ПВДФ) получали также методом погружения (путем однократного окунания) с применением 6% раствора поливинилиденфторида (ПВДФ) (МТІ Согрогаtion, США) в N-метил-2-пирролидоне (C_5H_9NO). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 °C в течение 120 мин и охлаждали до 25 °C. Для определения эффективности действия ингибитора коррозии были также созданы образцы с покрытиями, не импрегнированными 8HQ: ПЭО, ПЭО+УПТФЭ(1x), ПЭО+УПТФЭ(3x), ПЭО+ПВДФ.

СЭМ-ЭДС-анализ

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. 4.22). 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 MgF₂. 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. 4.23. 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 про-

Глава 4



Рис. 4.22. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и ГФ-электролитах

должительного процесса импрегнирования покрытия. Из рис. 4.23 следует также, что 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 8-оксихинолином способствует повышению однородности поверхности, что свидетельствует о распределении хелатирующего агента в порах и микродефектах.

Чтобы установить влияние обработки полимером на морфологию ПЭО-покрытия, провели СЭМ–ЭДС-анализ образцов ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3х). Анализ данных показал, что поверхность образцов с защитными слоями на обоих типах базовых ПЭО-покрытий в результате полимерной обработки становится более гладкой (рис. 4.24). Большая часть пор покрытия запечатана УПТФЭ, что подтверждается наличием большого количества



Рис. 4.23. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием (ПЭО+8HQ), сформированным в СФ- и ГФ-электролитах

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. 4.25). Подобно УПТФЭ, ПВДФ-обработка также обеспечивает проникновение коррозионной среды к оксидному ГФ-покрытию через поры в полимерном слое. Однако в случае СФ-покрытия такая обработка существенно снижает шероховатость поверхности.



Рис. 4.24. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и ГФ-электролитах и обработанным полимером УПТФЭ

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния

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 были 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



Рис. 4.25. СЭМ-изображения морфологии поверхности СФ- и ГФ-покрытий с ингибитором до и после обработки раствором ПВДФ

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. 4.26 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 [676], и при 1068 и 1141 см⁻¹, соответствующие плоскостным изгибным колебаниям хинолинового кольца [676]. 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 v,



Рис. 4.26. Спектры микрокомбинационного рассеяния, полученные для кристалла порошка 8HQ (верхняя кривая) и с поверхности ПЭО-покрытия, импрегнированного 8HQ

фосфатных групп (HPO₄²⁻ и PO₄³⁻) [424]. Пик при 823 см⁻¹ может быть отнесен к присутствию силикатов в тетраэдрической конфигурации [677,678]. Широкая полоса 962 см⁻¹ связана с симметричными валентными колебаниями (v_1) группы PO₄³⁻ фазы апатита [391]. Эти три полосы связаны с ПЭО-покрытием, т.е. с присутствием ортосиликата магния (Mg₂SiO₄) и гидроксиапатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ в его составе [146].

Распределение 8HQ в составе ГФ-покрытия анализировали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии в режиме сканирования (рис. 4.27). Были построены 2D-карты распределения интенсивности 8HQ на пористом слое ПЭО-покрытия. 2500 спектров микрокомбинационного рассе-

яния света получено из двух различных зон защитного покрытия (каждая зона содержала 50×50 спектров, время интегрирования 1 с), представленных на оптических изображениях (рис. 4.27 а, г). Размер анализируемой области поверхности составил 200 × 200 и



Рис. 4.27. 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. 4.26 (нижняя кривая)

 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. 4.26). Обе полученные карты (рис. 4.27 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. 4.27 в, е). Анализ данных показывает, что большая часть 8HQ адсорбируется на поверхности ПЭО-слоя (рис. 4.27в), при этом некоторая часть ингибитора проникает также в поры защитного покрытия (рис. 4.27е).

Традиционные электрохимические методы

Для композиционных покрытий на сплаве магния MA8, содержащих ингибитор и полимер, локальные электрохимические методы не были использованы, учитывая необходимость длительного периода проведения измерений для определения момента разрушения покрытия. Существенное повышение защитных свойств образцов с такими покрытиями показано с применением традиционных электрохимических методов.

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации с использованием электрохимической системы 12558WB исследовали взаимное влияние ингибитора и полимерной обработки на защитные свойства 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/Hg₂Cl₂, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 B).

Импедансные спектры для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8-оксихинолином и обработанного полимером, обнаруживают повышение значений модуля импеданса |Z| во всем частотном диапазоне (рис. 4.28). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3-8 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности обработки (табл. 4.3). Зависимость фазового угла θ от частоты указывает на изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. В импедансных спектрах присутствуют две временные константы, отвечающие за внутренний беспористый и внешний пористый слой. В данной работе использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух *R*-*CPE*-цепочек (рис. 4.10б) [87]. Анализ расчетных параметров эквивалентных электрических схем (табл. 4.3) 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.

Покрытия, сформированные в ГФ-электролите, по данным EIS (рис. 4.29–4.30), также демонстрируют положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев.

8HQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза $(|Z|_{f=0,02}\Gamma_{II} = 1,3\cdot10^4 \text{ Om}\cdot\text{cm}^2 \text{ до обработки}, 4,7\cdot10^4 \text{ Om}\cdot\text{cm}^2 - после обработки}), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (величины <math>|Z|_{f=0,02}\Gamma_{II}$ для соответствующих покрытий без добавления ингибитора и импрегнированных 8HQ см. в табл. 4.3). При этом значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,02}\Gamma_{II}$ для



Рис. 4.28. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния MA8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1x), 2 – ПЭО+8HQ+УПТФЭ(1x), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3x), 4 – ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3x). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ПЭО+8HQ+ПВДФ. Здесь и на других подобных диаграммах символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

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, сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена на рис. 4.20 и описана в работах [24,269]. 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 4.28–4.30, описаны с использованием последовательно-параллельной ЭЭС (рис. 4.10б). Результат моделирования данных



Рис. 4.29. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния MA8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1x), 2 – ПЭО+8НQ+УПТФЭ(1x), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3x), 4 – ПЭО+8НQ+УПТФЭ(3x). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ПЭО+8НQ+ПВДФ

спектров представлен в табл. 4.3. 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 (табл. 4.3). 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 $E = E_{\rm C} - 300$ мВ до $E_{\rm C} + 500$ мВ. Потенциал коррозии $E_{\rm C}$, токи коррозии $I_{\rm C}$ и тафелевские углы наклона анодного $\beta_{\rm a}$ и катодного $\beta_{\rm c}$ участков поляризационной кривой были рассчитаны с использованием метода LEV. Результаты анализа кривых, полученных методом PDP (рис. 4.31, 4.32), 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-электролитах (табл. 4.4), 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 композиционные 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.

Таблица 4.3

Тип покрытия	CPE ₁		R			R	
	Q ₁ , Cm·cm ⁻² ·c ⁿ	n	OM·CM ²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n	OM·CM ²	I [∠] I _{f = 0,02 Гц} , Ом∙см ²
СФ-электролит							
ПЭО+УПТФЭ(1х)	2,3·10 ⁻⁹	0,87	1,2·10 ⁴	1,9·10 ⁻⁸	0,67	7,1·10 ⁶	7,6·10 ⁶
ПЭО+8НQ+ +УПТФЭ(1x)	1,2·10 ⁻⁹	0,91	1,4·10 ⁵	1,4.10-8	0,48	1,9·10 ⁸	5,8·10 ⁷
ПЭО+УПТФЭ(3х)	6,2·10 ⁻¹⁰	0,92	5,7·10 ⁵	5,9·10 ⁻⁹	0,78	2,0·10 ⁹	7,4·10 ⁸
ПЭО+8НQ+ УПТФЭ(3х)	1,5·10 ⁻¹⁰	0,99	7,0·10 ⁷	1,6·10 ⁻¹⁰	0,50	3,4·10 ⁹	3,4·10 ⁹
ПЭО+ПВДФ	1,1·10 ⁻¹⁰	0,99	4,1·10 ⁷	2,9·10 ⁻⁹	0,45	1,2·10 ⁹	4,8·10 ⁸
ПЭО+8НQ+ +ПВДФ	9,6·10 ⁻¹¹	0,98	2,5·10 ⁸	5,0·10 ⁻¹⁰	0,46	1,3·10 ⁹	1,4·10 ⁹
ГФ-электролит							
ПЭО	1,8·10 ⁻⁶	0,46	2,0·10 ²	2,1.10-6	0,84	1,2·10 ⁴	1,3·10⁴
ПЭO+8HQ	3,6·10 ⁻⁷	0,57	8,0·10 ²	4,1·10 ⁻⁶	0,68	5,1·10 ⁴	4,7·10 ⁴
ΠЭΟ+УΠΤΦЭ(1x)	2,4.10-8	0,75	2,8·10 ³	3,2.10-7	0,55	1,2·10⁵	1,2·10⁵
ПЭО+8НQ+ УПТФЭ(1x)	1,6·10 ⁻¹⁰	0,94	9,7·10⁵	9,3·10 ⁻⁹	0,44	1,8·10 ⁷	1,7·10 ⁷
ПЭО+УПТФЭ(3х)	1,3.10-8	0,71	4,5.10⁵	8,6·10 ⁻⁸	0,69	1,3·10 ⁶	1,7·10 ⁶
ПЭО+8НQ+ УПТФЭ(3х)	1,5·10 ⁻¹⁰	0,90	2,9·10 ⁶	6,1·10 ⁻¹⁰	0,77	4,9·10 ⁹	3,3·10 ⁹
ПЭО+ПВДФ	7,6·10 ⁻¹¹	0,97	1,8·10 ⁶	2,2·10 ⁻⁹	0,53	8,1·10 ⁸	5,5·10 ⁸
ПЭО+8НQ+ ПВДФ	6,3·10 ⁻¹¹	0,98	4,9·10 ⁸	3,3·10 ⁻¹⁰	0,60	5,5·10º	3,5·10 ⁹

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









Рис. 4.32. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния MA8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭОслоя 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

После потенциодинамической поляризации был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 4.33) на дифрактометре SmartLab. В составе покрытий, полученных в СФ-и ГФ-электролитах 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, Mg₂SiO₄, Na₂MgSiO₄, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, установлено, что 8HQ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевого сплава MA8, 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 композиционного 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. 4.33). Это подтверждает результаты разделов 4.2, 4.3 и работ [87,170]. 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 4.1.

Таблица 4.4

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

Тип поверхности образца	Е _с , В отн. НКЭ	I _с , А/см²	β _а , мВ/ декада	–β _с , мВ/ декада
СФ-электролит				
ΠЭΟ+УΠΤΦЭ(1x)	-1,44	5,9·10 ⁻⁹	373	213
ΠЭΟ+8HQ+УΠΤΦЭ(1x)	-1,13	1,6·10 ⁻⁹	367	315
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-0,83	1,8·10 ⁻¹¹	253	206
ПЭО+8НQ+УПТФЭ(3x)	-1,43	9,7·10 ⁻¹²	242	275
ПЭО+ПВДФ	-0,18	5,2·10 ⁻¹¹	300	253
ПЭО+8НQ+ПВДФ	-1,12	1,6.10-11	242	235
ГФ-электролит				
ПЭО	-1,62	2,2.10-6	182	166
ПЭО+8НQ	-1,47	6,2.10-7	182	166
ΠЭΟ+УΠΤΦЭ(1x)	-1,50	3,3.10-7	285	198
ПЭО+8HQ+УПТФЭ(1x)	-1,61	9,2·10 ⁻⁹	280	254
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-1,49	4,2.10-8	385	271
ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3x)	-1,24	9,2·10 ⁻¹²	353	282
ПЭО+ПВДФ	-1,76	5,3·10 ⁻¹¹	290	285
ПЭО+8НQ+ПВДФ	-1,19	1,5.10-11	242	320

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



Рис. 4.33. Дифрактограмма образцов из сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием, полученным методом ПЭО в ГФ- (а) и СФ- (б) электролитах. РФА проведен после потенциодинамической поляризации образцов в 3% растворе NaCl

Значение ЭИ (рис. 4.31, 4.32) для различных покрытий составляет от 46 до 99 %. Максимальное значение ЭИ, равное 97 и 99 % (рис. 4.34), свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите с однократной и трехкратной обработкой УПТФЭ соответственно.

Полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают активную коррозионную защиту сплава магния MA8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии (рис. 4.34).

Самовосстановление композиционного 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.



Рис. 4.34. Механизм активной защиты от коррозии магниевого сплава MA8 с покрытием, содержащим полимер и ингибитор, в момент разрушения защитного слоя. I–V – стадии самовосстановления покрытия

4.4.1 Антибактериальные покрытия

Антибактериальный потенциал Mg, обусловленный его свойством повышать pH вжидкости [269,361], имеет значение для его применения в клинике, поскольку инфекции, связанные с хирургическими имплантатами, в настоящее время становятся серьезной проблемой. При ортопедической инфекции имплантата основными этиологическими агентами заражения костной ткани являются *Staphylococcus aureus*, *S. Epidermidis*. Более того, S. aureus вызывает 80 % всех типов остеомиелита человека [679,680]. 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 [680]. В этом случае актуально применение металлических имплантатов с покрытиями, включающими адресную доставку лекарственных средств.

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 [681–683], противораковым агентом [684–686], ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов [687–689], хелатором металлопротеинов [690,691], агентом против ВИЧ [692,693], противогрибковым [694] и антишистосомозным агентом [695], противолейшманиозным средством [696], ингибитором микобактерий туберкулеза [697], ингибитором нейротоксина ботулина [698] и 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 [699–701]. 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 MA8, содержащих 8HQ в качестве ингибитора коррозии.

Были исследованы антибактериальные свойства следующих образцов магниевого сплава: без покрытия, с ГФ-ПЭО-покрытием и ГФ-ПЭО-покрытием, импрегнированным 8-гидроксихинолином. Полученные образцы перед проведением эксперимента стерилизовали в сушильном шкафу (Thermo Fisher Scientific) при 180 °C 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-гидроксихинолина (3 г/л) был дополнительно протестирован без образцов Мg.

Штаммы *S. aureus* метициллинрезистентного (MRSA, ГКПМ-Оболенск) и *S. aureus* PS84 (SA, Public Health England, Великобритания) инкубировали при вращении в термостате при 37 °C 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 [702,703]. 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 °C 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 10¹ до 10⁷) 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, CША). 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, проводимой после заражения, когда бактерии в форме биопленки окружают имплантат [704]. Анализ свойств материала необходимо проводить с учетом количества бактерий, изначально адгезированных к тестируемой поверхности, изменений их числа с течением времени в условиях, максимально приближенных к тканевой среде [705]. 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 в модельной 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. 4.35, 4.36). 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. 4.36). На антибактериальную активность данного композиционного покрытия не влияло добавление в культуральную среду 10 % сыворотки крови, что предполагает его подобный потенциальный эффект в условиях *in vivo*. Антибактериальную активность таких покрытия и с базовым ПЭО-слоем и в его состав 8HQ, поскольку образцы сплавов без покрытия и с базовым ПЭО-слоем не проявляхи антибактериальной активности.

Таким образом, импрегнирование ПЭО-слоя с помощью 8HQ приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве Mg. Антибактериальная активность покрытий против метициллинрезистентного *S. aureus* 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 благодаря снижению частоты и интенсивности инфекций, связанных с имплантатами.



Рис. 4.35. Колонии S. aureus PS84, SA (верхняя панель) и S. aureus метициллинрезистентного, MRSA (нижняя) после контакта с магниевым сплавом без покрытия (Mg) и с защитными слоями (ПЭО, ПЭО+8HQ) после инкубации в течение 24 ч. Для сравнения антибактериальных свойств дополнительно представлены колонии при отсутствии образца (без Mq)

а 90

100

80

70



Рис. 4.36. Количество колониеобразующих единиц штаммов S. aureus PS84 (a) и S. aureus метициллинрезистентного (б) при различных разведениях после контакта с образцами из магниевого сплава без покрытия и с защитными слоями. Бактерии сняты с нитроцеллюлозных дисков, обработанных ультразвуком, время контакта 24 ч

BHQ

Mg

▲ ПЭО

×ПЭО + 8HQ

4.4.2 Биодеградируемые покрытия

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.) [297–299, 304, 317, 326, 435, 542, 706–709]. При этом необходимо обеспечить 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) [299,311]. Это также позволит избежать избытка содержания в организме магния и прочих элементов, входящих в состав сплава, вследствие активного высвобождения их ионов в процессе растворения имплантата [710].

Наиболее распространенными способами улучшения электрохимических свойств биорезорбируемых сплавов магния являются механическая обработка путем пластической деформации (экструзия, прессование, скручивание и т.д.) [272,473,711–714], легирование металла различными элементами [433,443,458,715–721] и нанесение защитных биоактивных покрытий. На сегодняшний день известно несколько способов нанесения таких защитных слоев, например: золь-гель технология [722], «послойное» нанесение (полиэлектролитные мультислои) [723–725], гидротермальное осаждение [726,727], плазменное напыление [728–731], электрохимическое [732–734] и химическое [735,736] осаждение и т.д. Однако вышеперечисленные 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, являющиеся токсичными 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 показано в данной книге, среди способов защиты магния и его сплавов от разрушающего внешнего коррозионного воздействия (включая жидкости организма) наибольшей эффективностью характеризуется метод ПЭО [146,474,546,563,709]. Известно, что методом ПЭО можно формировать на поверхности магния и его сплавов гидроксиапатитсодержащие покрытия, процесс деградации которых будет сопровождаться высвобождением дополнительных ионов Ca²⁺, и PO₄³⁻, 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, являющегося естественным компонентом костной ткани человека (отвечает за жесткость и механическую стабильность кости), будет способствовать 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. Это связано с развитой морфологией оксидных керамикоподобных покрытий, выражающейся в наличии большого количества пор и микродефектов.

Одним из распространенных на сегодняшний день методов снижения скорости деградации биорезорбируемых магниевых сплавов является модификация поверхности биодеградируемыми полимерными материалами [737]. 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 [738,739]. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [740]. Таким образом, дальнейшее изучение свойств и способов нанесения биодеградируемых полимерных материалов, а также возможностей их комбинирования с другими защитными технологиями позволят существенно расширить применение магния и его сплавов в сфере биомедицины.

Среди прочих синтетических биополимеров поликапролактон (ПКЛ) отличается превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость [741], биосовместимость [742], структурную стабильность [743], низкую температуру плавления и эластичность [744].

В научной литературе приводится описание различных способов нанесения поликапролактона, в частности на изделия биомедицинского назначения. В работе [745] 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 выдержки образцов в растворе Хэнкса выявлено положительное влияние полимерного материала на коррозионную стойкость поверхностного слоя. Авторами [746] 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 концентрации 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 [747]. Для приготовления раствора ПКЛ в качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и *N*,*N*–диметилформамида в соотношениии 1 : 1. Концентрация полимера в растворе составила 12 % [747]. Авторами работы [748] 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 [749] 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 [750] 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 [302] 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 основании 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 (ГП) на основе кальций-фосфатного оксидного слоя с функцией самовосстановления.

Исследования проводились на металлических пластинах из магниевого сплава MA8 размерами $20 \times 30 \times 1,5$ 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 (P1000). Образцы обезжирили в изопропиловом спирте и просушили в сушильном шкафу при 40 °C.

Базовое ПЭО-покрытие формировалось в ГФ-электролите (методика в разделе 3.6). 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 4.2.

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 концентрации 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-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования;

ПЭО-И – базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина;

КП-Д и КП-А – композиционные покрытия, сформированные методом ПЭО, без ингибитора, обработанные растворами поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (КП-Д) и в ацетоне (КП-А) и, для сравнения, обработанные раствором поликапролактона с концентрацией 30 г/л в дихлорметане и ацетоне;

ГП-ИД – гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане; ГП-1ИД и ГП-1ИА – гибридные покрытия, сформированные методом ПЭО, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане и в ацетоне соответственно.

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

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 (рис. 4.37). На основании данных рентгенофазового анализа и распределения элементов по поверхности и толщине покрытия установлено, что в составе поверхностных слоев присутствуют оксид магния (MgO), ортосиликат магния Mg₂SiO₃, метасиликат магния-натрия Na₂MgSiO₃, а также кальций-фосфатные (Ca–P) соединения, включающие гидроксиапатит (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Полученные данные согласуются с результатами, представленными в разделе 4.4. Гетерогенность поверхностной морфологии, выраженная наличием пор и микродефектов, способствует дальнейшему импрегнированию покрытия и последующей обработке полимерным материалом.

Импрегнация оксидного слоя ингибитором приводит к образованию на поверхности образца кристаллических структур (рис. 4.38). В составе сформированного слоя присутствует азот (N), кислород (O) и углерод (C), входящие в соединение 8HQ (C_9H_7NO). Установлены участки с более высокой концентрацией магния и натрия (рис. 4.38а). 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].

Следующей задачей было определение оптимальной концентрации поликапролактона в растворах и подбор наиболее простого и эффективного способа импрегнирования пор базового ПЭО-слоя. Двукратная обработка в растворе ПКЛ с концентрацией 30 г/л способствовала снижению гетерогенности покрытия (рис. 4.39). Однако, ввиду наличия не заполненных полимерным материалом пор, полученного повышения гомогенности недостаточно для обеспечения максимальной устойчивости к протеканию электрохимических процессов. Впоследствии эти области могут стать очагами инициации и развития коррозии, способствуя преждевременному началу процесса самозалечивания, а следовательно, более быстрому завершению ингибирующего эффекта. В результате более продолжительное (в сравнении с обработкой образцов ингибитором и полимером в отдельности) обеспечение защитных свойств не будет достигнуто.

Обработка ПЭО-покрытия растворами поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (КП-Д) и ацетоне (КП-А) способствовала существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (рис. 4.40). Данная концентрация полимерного материала в растворах была принята наиболее подходящей для проведения дальнейших исследований.



Рис. 4.37. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) базового ПЭО–покрытия и соответствующие карты распределения элементов



Рис. 4.38. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия с ингибитором и соответствующие карты распределения элементов



Рис. 4.39. 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



Рис. 4.40. СЭМ-изображения поверхности КП-Д (а) и КП-А (б)

На рис. 4.41 отражены 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 (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 (О) и углерода (С), являющихся основными составляющими поликапролактона [-(CH₂)₅-CO-O-]_n. Из анализа поперечных шлифов полученных покрытий можно заключить, что внедрение полимерного материала в ПЭО-покрытие при

Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты



Рис. 4.41. СЭМ-изображение поверхности и поперечного шлифа покрытия ГП-ИД (а), ГП-1ИД (б), ГП-1ИА (в) и карты распределения элементов по поверхности образца

помощи импрегнирования в вакууме способствует полному заполнению пор оксидного слоя, а двукратное нанесение поликапролактона позволяет получать наиболее равномерный поверхностный слой.

Для оценки эффективности введения ингибитора в состав гибридных покрытий были проведены электрохимические испытания. Измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (ОСР), с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности 1 см². 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 ОСР 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 $E_{\rm C}$ – 0,25 В до $E_{\rm C}$ + 0,5 В. Для оценки величин потенциала коррозии $E_{\rm C}$ и плотности тока коррозии $I_{\rm C}$ использовался метод Левенберга–Марквардта (LEV, согласно уравнению 2.66). Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили по завершении снятия первого (после 30 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. 4.42 а, в. Сравнивая расчетные параметры полученных поляризационных кривых, видим, что ингибиторсодержащие композиционные (гибридные) покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость среди исследуемых поверхностных слоев. Плотность тока коррозии I_C для ГП-ИД (4,99·10⁻⁷ A/cм²) и ГП-1ИД (3,02·10⁻⁷ A/cм²) ниже, соответственно, в 3 и 5 раз, чем для КП-Д (1,52·10⁻⁶ A/cм²). Образец ГП-1ИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении с КП-А (5,20·10⁻⁷ A/см² и 1,74·10⁻⁶ A/см² соответственно) (табл. 4.5).

Данные по электрохимическому поведению образцов с покрытием после долговременного пребывания в агрессивной коррозионной среде (табл. 4.5 и рис. 4.42 б, г) также свидетельствуют о наилучших защитных характеристиках гибридных покрытий. Так, величина плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3,52 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) в 3 раза ниже значений для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), для ГП-1ИД ($1,64 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), а для ГП-1ИД ($6,37 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) более чем в 2 раза ниже, чем для КП-Д ($1,77 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). 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



Рис. 4.42. Поляризационные кривые, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (а, в) и 22 ч (б, г), для базового ПЭО-слоя 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)

свойств самозалечивания. Следует отметить, что для образцов с ГП-ИД и ГП-1ИА подобных свойств не наблюдается и в результате долговременного взаимодействия покрытия с раствором на поверхности образцов образуются питтинги. Такое электрохимическое поведение для образца ГП-ИД связано с меньшей концентрацией ингибитора, импрегнированного в процессе формирования гибридного слоя, а также с частичным растворением 8-оксихинолина в дихлорметане в процессе нанесения раствора полимера. Более высокая коррозионная активность образца ГП-1ИА может быть вызвана меньшей растворимостью поликапролактона в ацетоне, чем в дихлорметане и, как следствие, меньшей компактностью и более 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.

Таблица 4.5

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (верхняя строка) и 22 ч (нижняя строка)

Тип покрытия	β _а , мВ/декада	<i>–β</i> _с , мВ/декада	I _с , А/см²	E _c , B (Ag/AgCl)	<i>R</i> _р , Ом ⁻ см ²	Z _{f=0,1 Гц} , Ом ⁻ см ²
ПЭО	47,06	239,89	5,61 [,] 10 ⁻⁶	-1,53	3,05 [.] 10 ³	2 913
	75,83	225,22	3,89 [,] 10 ⁻⁶	-1,41	6,33 [.] 10 ³	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	1,46 [.] 10 ⁻⁶	-1,51	9,61 [.] 10³	5 838
	81,33	76,78	9,56 [.] 10 ⁻⁷	-1,38	1,80 [.] 10⁴	3 642
гп-ид	127,03	147,03	4,99 [.] 10 ⁻⁷	-1,57	5,93 [.] 10⁴	32 338
	201,40	139,23	3,52 [.] 10 ⁻⁷	-1,37	1,02 [.] 10⁵	2 750
ГП-1ИД	138,58	155,99	3,02 [.] 10 ⁻⁷	-1,48	1,06 [.] 10⁵	105 350
	235,30	97,99	1,64 [.] 10 ⁻⁷	-1,35	1,83 [.] 10⁵	15 591
ГП-1ИА	130,11	230,26	5,20 [.] 10 ⁻⁷	-1,48	6,95 [.] 10⁴	54 074
	282,98	109,08	6,37 [.] 10 ⁻⁷	-1,40	5,37 [.] 10⁴	10 469
кп-д	118,76	188,07	1,52 [.] 10 ^{–6}	-1,49	2,08 [.] 10 ⁴	10 578
	162,73	207,76	1,02 [.] 10 ^{–6}	-1,32	3,89 [.] 10 ⁴	3 566
КП-А	100,44	168,97	1,74 [.] 10 ⁻⁶	-1,49	1,58 [.] 10⁴	11 318
	121,60	224,10	1,77 [.] 10 ⁻⁶	-1,37	1,94 [.] 10⁴	3 708

Уровень защитных свойств образцов с КП-Д, КП-А, ГП-ИД, ГП-1ИД, ГП-1ИА на начальном этапе проведения долговременных испытаний показан сравнением импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса |Z| и фазового угла θ от частоты f) (рис. 4.43, 4.44). Полученные данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации. Графики зависимости фазового угла от частоты для всех названных образцов характеризуются наличием двух выраженных временных констант (рис. 4.43, 4.44). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными R–CPE-цепочками (рис. 4.106). 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



Рис. 4.43. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в) после 1 ч выдержки в среде NaCl покрытий, сформированных в растворах на основе дихлорметана без ингибитора (КП-Д) и с ингибитором (ГП-ИД, ГП-1ИД)

КП-Д и КП-А, а для ГП-ИД, ГП-1ИД и ГП-1ИА – обработанной ингибитором и полимером, и емкостное поведение всего покрытия. R_2 -*CPE*₂ отвечают за резистивную и емкостную составляющую беспористого подслоя ПЭО-покрытия (внутренний слой), 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. 4.6. 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 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 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 с ГП-1ИД и ГП-1ИА демонстрируют высокие защитные характеристики даже после длительного


Рис. 4.44. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в) после 1 ч выдержки в среде NaCl покрытий, сформированных в растворах на основе ацетона без ингибитора (КП-А) и с ингибитором (ГП-1ИА)

пребывания в хлоридсодержащей среде (табл. 4.6). Существенное увеличение диаметра полуцикла на комплексной плоскости для образцов с ГП-1ИД и ГП-1ИА после 1 ч выдержки, относительно соответствующего диаметра для КП-Д и КП-А, также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_R}$), для образца с ГП-1ИД (105 350 Ом·см²) на порядок превосходит значение данного параметра для образца с КП-Д (10 578 Ом·см²), а для образца с ГП-1ИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А (54 074 и 11 318 Ом·см² соответственно) (табл. 4.5).

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была оценена на основании расчетных параметров, полученных по итогам электрохимических испытаний, в соответствии с уравнением (4.1). После 30 мин выдержки в коррозионно-активной среде значение ЭИ для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-1ИД – 80,1, а для ГП-1ИА – 70,1 %. После 22 ч испытаний 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 использованных растворителях, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

Время	CPE ₁			CPE_2		D O D D D
выдержки, ч	Q ₁ , См·см ⁻² ·с ⁿ	<i>n</i> ₁	$R_1, OM \cdot CM^2$	$Q_2, CM \cdot CM^{-2} \cdot C^n$	n ₂	R ₂ , OM·CM²
ПЭО-покрытие					I	
0,17	9,29 [.] 10 ⁻⁶	0,86	134,4	1,17 [.] 10 ⁻⁶	0,86	2527
1	3,27 [.] 10 ⁻⁵	0,79	36,45	6,02 [.] 10 ⁻⁵	0,94	1841
3,3	3,57 [.] 10 ⁻⁵	0,81	50,53	4,74 [.] 10 ⁻⁵	0,95	1886
5,6	3,21 [.] 10 ⁻⁵	0,83	48,42	4,46 [.] 10 ⁻⁵	0,94	1872
7,9	2,16 [.] 10 ⁻⁵	0,82	27,95	4,86 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1992
10,2	1,82 [.] 10 ^{–₅}	0,83	24,7	4,83 [.] 10 ⁻⁵	0,93	2000
12,5	2,12 [.] 10 ⁻⁵	0,84	28,99	4,38 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1806
14,8	1,83 [.] 10 ^{–₅}	0,82	20,58	4,66 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1713
17,1	1,98 [.] 10 ^{–₅}	0,79	19,55	4,44 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1752
19,4	2,19 [.] 10 ⁻⁵	0,78	19,53	4,29 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1646
21,7	1,96 [.] 10 ^{–₅}	0,78	17,8	4,22 [.] 10 ⁻⁵	0,93	1751
ПЭО-И						
0,17	7,92 [.] 10 ⁻⁶	0,47	23,4	2,90 [.] 10 ⁻⁶	0,87	5523
1	6,66 [.] 10 ⁻⁶	0,82	350	1,38 [.] 10 ^{–₅}	0,87	4071
3,3	7,46 [.] 10 ⁻⁶	0,84	294,5	1,21 [.] 10 ^{–₅}	0,87	3622
5,6	6,38 [.] 10 ⁻⁶	0,87	267,9	1,51 [.] 10 ^{–₅}	0,82	3386
7,9	5,15 [.] 10 ⁻⁶	0,91	221,7	2,01 [.] 10 ⁻⁵	0,78	3351
10,2	6,70 [.] 10 ⁻⁶	0,88	200,8	1,23 [.] 10 ^{–₅}	0,86	3110
12,5	6,01 [.] 10 ⁻⁶	0,89	192,6	1,39 [.] 10 ^{–₅}	0,85	3021
14,8	6,01 [.] 10 ⁻⁶	0,89	162,3	1,39 [.] 10 ^{-₅}	0,85	2971
17,1	7,03 [.] 10 ⁻⁶	0,91	169,6	1,29 [.] 10 ⁻⁵	0,87	2823
19,4	7,66 [.] 10 ⁻⁶	0,88	156,7	1,20 [.] 10 ⁻⁵	0,88	2627
21,7	6,40 [.] 10 ⁻⁶	0,90	199,7	1,36 [.] 10 ⁻⁵	0,87	2584
КП-Д						
0,17	1,66 [.] 10 ⁻⁹	0,88	808,5	7,03 [.] 10 ⁻⁶	0,67	10360
1	9,99 [.] 10 ⁻⁷	0,51	540,4	8,86 [.] 10 ⁻⁶	0,70	10471
3,3	2,89 [.] 10 ⁻⁷	0,61	298,5	9,78 [.] 10 ⁻⁶	0,70	5854
5,6	3,92 [.] 10 ⁻⁷	0,57	258,3	1,09 [.] 10 ⁻⁵	0,74	4406
7,9	4,56 [.] 10 ⁻⁷	0,59	205,4	1,03 [.] 10 ⁻⁵	0,76	4538
10,2	6,31 [.] 10 ⁻⁷	0,55	190	9,60 [.] 10 ⁻⁵	0,79	3995
12,5	3,32 [.] 10 ⁻⁷	0,61	168,9	1,06 [.] 10 ⁻⁵	0,79	3835
14,8	1,37 [.] 10 ⁻⁷	0,52	176,5	9,75 [.] 10 ^{–₅}	0,81	3781
17,1	9,76 [.] 10 ⁻⁷	0,54	173,2	1,04 [.] 10 ⁻⁵	0,81	3472
19,4	1,07 [.] 10 ⁻⁷	0,53	174,3	1,09 [.] 10 ⁻⁵	0,81	3352
21,7	1,24.10-7	0,51	165,8	1,26 [.] 10 ⁻⁵	0,80	3817
КП-А						
0,17	1,63 [.] 10 ⁻⁹	0,88	938,0	7,04 [.] 10 ⁻⁶	0,73	11 114
1	2 93.10-8	0 74	368.6	1 05 [,] 10 ⁻⁵	0 70	11 102

Таблица 4.6 Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытий, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе выдержки в 3% растворе NaCl Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты

Время	CPE ₁				CPE ₂		
выдержки, ч	$Q_1, CM \cdot CM^{-2} \cdot C^n$	<i>n</i> ₁	R ₁ , Ом∙см²	Q₂,CM·CM ^{−2} ·C ⁿ	n ₂	<i>R</i> ₂, Ом∙см²	
3,3	3,05 [.] 10 ⁻⁸	0,74	312,1	1,05 [.] 10 ^{–₅}	0,72	8 926	
5,6	5,23 [.] 10 ⁻⁸	0,68	335,2	1,00 [.] 10 ⁻⁵	0,76	8 557	
7,9	4,41 [,] 10 ⁻⁸	0,72	256,8	9,84 [.] 10 ⁻⁶	0,77	7 496	
10,2	3,60 [,] 10 ⁻⁸	0,73	237,6	1,05 [,] 10 ^{–₅}	0,77	6 192	
12,5	5,32 [.] 10 ⁻⁸	0,71	236,9	9,49 [.] 10 ⁻⁶	0,79	7 250	
14,8	2,94 [.] 10 ⁻⁸	0,80	192,3	1,41 [.] 10 ⁻⁵	0,80	5 321	
17,1	2,09 [.] 10 ⁻⁸	0,85	107,4	1,42 [.] 10 ⁻⁵	0,80	4 278	
19,4	2,74 [.] 10 ⁻⁸	0,74	94,63	1,56 [,] 10 ^{–₅}	0,80	3 783	
21,7	1,65 [.] 10 ⁻⁸	0,58	113	1,51 [.] 10 ⁻⁵	0,81	3 712	
ГП-ИД							
0,17	1,14 [.] 10 ⁻⁹	0,89	5360	3,39 [.] 10 ⁻⁶	0,65	29 068	
1	1,01 [.] 10 ⁻⁹	0,95	737,4	1,12 [.] 10 ^{–₅}	0,66	14 112	
3,3	9,47 [.] 10 ⁻¹⁰	0,96	655,3	1,47 [.] 10 ^{–₅}	0,66	9 512	
5,6	1,13 [.] 10 ⁻⁹	0,95	595,5	1,38 [.] 10 ^{–₅}	0,68	7 301	
7,9	1,27 [.] 10 ⁻⁹	0,96	415,6	1,34 [.] 10 ^{–₅}	0,71	4 390	
10,2	1,47 [.] 10 ⁻⁹	0,96	360,5	1,46 [.] 10 ⁻⁵	0,71	3 555	
12,5	1,94 [.] 10 ⁻⁹	0,94	317,7	1,44 [,] 10 ⁻⁵	0,73	3 098	
14,8	2,30 [,] 10 ⁻⁹	0,93	317,6	1,32 [.] 10 ⁻⁵	0,75	3 354	
17,1	1,99 [,] 10 ⁻⁹	0,94	307,2	1,42 [.] 10 ⁻⁵	0,74	2 767	
19,4	1,66 [,] 10 ⁻⁹	0,96	314,4	1,34 10-5	0,76	2 869	
21,7	2,62 [.] 10 ⁻⁹	0,93	309	1,43 [.] 10⁻⁵	0,77	2 701	
ГП-1ИД							
0.17	5.25 [.] 10 ⁻⁹	0.79	3548.0	1.61 [.] 10 ⁻⁶	0.68	106 450	
1	1 30 [.] 10 ⁻⁹	0.89	2824	3 60 [.] 10 ⁻⁶	0.67	37 535	
3.3	1 48·10-9	0.88	2516	3 93·10 ⁻⁶	0.69	30 947	
5.6	1.23 [.] 10 ⁻⁹	0.89	1997	5.08 ⁻ 10 ⁻⁶	0.72	15 995	
7.9	2 07.10-9	0.86	1326	4 94·10 ⁻⁶	0.74	13 563	
10.2	1.96 [.] 10 ⁻⁹	0.87	1031	5 28·10 ⁻⁶	0.74	13 946	
12.5	2 43·10-9	0.86	982.4	5,06 [.] 10 ⁻⁶	0.77	13 180	
14.8	2 64·10 ⁻⁹	0.85	952.8	5 44·10 ⁻⁶	0.76	14 068	
17.1	2 72·10 ⁻⁹	0.85	905.2	6 29 [.] 10 ⁻⁶	0.75	13 494	
19.4	2 57·10 ⁻⁹	0.85	889 6	5 46·10 ⁻⁶	0.78	13 739	
21,7	2,78 ⁻ 10 ⁻⁹	0,85	835,5	5,53 ⁻ 10 ⁻⁶	0,78	12 995	
ГП-1ИА							
0,17	4,07 [.] 10 ⁻⁹	0,80	1610,0	1,34 [,] 10 ⁻⁶	0,73	51 048	
1	9,41 [,] 10 ⁻⁹	0,77	1601	4,68 [.] 10 ⁻⁶	0,69	40 227	
3,3	8,97 [.] 10 ⁻⁹	0,78	1354	5,51 [.] 10 ⁻⁶	0,69	30 362	
5,6	1,02 [.] 10 ⁻⁸	0,77	1100	7,21 [.] 10 ⁻⁶	0,68	19 613	
7,9	1,05 [,] 10 ⁻⁸	0,78	865	6,62 [.] 10 ⁻⁶	0,72	13 778	
10,2	1,08 [,] 10 ⁻⁸	0,78	729	6,60 [.] 10 ⁻⁶	0,73	11 151	
12,5	1,51 [.] 10 ⁻⁸	0,76	670	5,95 [.] 10 ⁻⁶	0,75	11 181	
14,8	2,25 [.] 10 ⁻⁸	0,73	645	6,08 [.] 10 ⁻⁶	0,76	10 485	
17,1	2,16 [,] 10 ⁻⁸	0,74	602	6,04 [.] 10 ⁻⁶	0,77	10 962	
19,4	3,85 [.] 10 ⁻⁸	0,70	597	5,92 [.] 10 ⁻⁶	0,79	10 426	
21,7	4,23 [.] 10 ⁻⁸	0,69	581	5,99 [.] 10 ⁻⁶	0,80	10 167	

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. 4.45, табл. 4.5), образец из сплава магния МА8 с покрытием ГП-1ИД обладает самыми высокими антикоррозионными свойствами среди представленных образцов. Данный тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности тока коррозии (3,02·10⁻⁷ A/см² после 30 мин выдержки в 3% NaCl и 1,64·10⁻⁷ A/см² после 22 ч выдержки) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (1,06·10⁵ Ом·см² после 30 мин выдержки и 1,83·10⁵ Ом·см² после 22 ч).

Изменения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_H}$) (рис. 4.46а), также демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость в среде NaCl 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 $|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_H}$.

Изменения электродного потенциала во время выдержки образцов в 3% растворе NaCl обнаруживают общую тенденцию снижения значения данного параметра, что обуслов-



Рис. 4.45. Поляризационные кривые для базового ПЭО-слоя и ингибиторсодержащих покрытий, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (а), 22 ч (б)

лено постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала (рис. 4.46б). Для ГП-1ИД это снижение наиболее равномерное, что указывает на более 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.

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



Рис. 4.46. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте |Z|_{*f*=0,1 Гц} (а), и электродного потенциала (б) в течение 22 ч выдержки образцов в 3% растворе NaCl

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, полученных посредством комбинированной обработки ПЭО-слоев поликапролактоном и 8-оксихинолином. Установлено, что среди всех исследуемых слоев наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные 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 %.

4.4.3 Биоактивные покрытия

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 не только эффективно защищает магниевый сплав от коррозии, но 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» [751]) и химических агентов доставки лекарственных препаратов. Более того, жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств [752,753]. 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. [752,754–758]. В ходе исследования [759] 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 [759]. Авторы [760] 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 [765] 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 [766] предложен способ формирования двухслойного покрытия, содержащего стеариновую кислоту и оксид церия и позволяющего придать поверхности магниевого сплава AZ31B супергидрофобные и самоочищающиеся свойства. Слой диоксида церия наносился методом электроосаждения, а импрегнирование стеариновой кислотой осуществлялось методом погружения и дальнейшей выдержки полученных образцов в 0,05 М растворе этанола. Данная поверхностная обработка позволила сформировать на поверхности магниевого сплава иерархическую микроструктуру, обеспечивающую покрытию супергидрофобные свойства в широком диапазоне pH – от 1 до 13. В работе [767] выдержка стального образца с покрытием TiO, /Zn в 0,04 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 10 мин приводила к существенному снижению смачиваемости водой и увеличению коррозионной стойкости, а также механической и химической стабильности поверхностного слоя. Авторами [768] 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 [761] представлен способ формирования гидрофобных слоев на технически чистом магнии путем анодирования и последующего погружения в этанольные растворы стеариновой кислоты различной концентрации (0,05; 0,1 и 0,15 M) с целью обеспечения ингибирования коррозии биорезорбируемых имплантатов. Исследование [769] посвящено повышению износостойкости алюминиевого сплава 1060 при помощи стеариновой кислоты. Поверхность материала была предварительно структурирована путем обработки в растворе гидроксида натрия при 100 °C в течение 1 ч. Формирование слоя стеариновой кислоты осуществлялось при выдержке в 0,01 М этанольном растворе в течение 24 ч. Авторами [762] 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 погружением в 0,05 М этанольный раствор 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 влияние на повышение уровня защитных свойств металла совместного действия данного ингибитора с биорезорбируемым оксидным покрытием, полученным 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 использовались пластины сплава MA8 размерами $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Однородность исходной поверхности образцов достигалась путем механической шлифовки с использованием мелкозернистых карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до P1000 (размер зерна абразива 14–20 мкм). Затем образцы промывали в изопропиловом спирте и сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °C. 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, МЕМ (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 2.2.1). Работа осуществлялась от трехфазной сети с напряжением 380 В и частотой 50 Гц. Состав электролита для формирования покрытий и режим оксидирования представлены в разделе 3.6. Образцы с ПЭО-покрытием были промыты в деионизированной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °C.

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 [770]. Заметим, что, согласно [771], 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 °С 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 °С 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 Ероvас (Struers, Дания). В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана для исключения кипения растворителя в камере поддерживалось давление 10–20 кПа. Детальная методика нанесения поликапролактона представлена в разделе 4.4.2.

Итак, для исследований были подготовлены образцы со следующими типами покрытий:

ПЭО-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования;

КП – композиционные покрытия, сформированные на образцах с базовым ПЭО-слоем: КП-СВЭ – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1; КП-СЭ – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле; КП-СД – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане; КП-П – двукратной обработкой в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане;

ГП – гибридные покрытия, полученные: ГП-1СП – в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П, т.е. двукратной обработкой в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона; ГП-2СП – в 2 стадии путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П с последовательным нанесением защитных слоев. Базовый ПЭО-слой был сначала обработан в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты для заполнения образовавшихся пор ингибитором коррозии, а затем – в растворе поликапролактона для запечатывания полученных наноконтейнеров с ингибитором с целью предотвращения его преждевременного высвобождения, не связанного с коррозионным процессом. Полимер наносился двукратно.

Рентгенофазовый анализ

РФА образцов магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, обработанными стеариновой кислотой (КП-СВЭ) и поликапролактоном (КП-П), проведен при использовании дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при Си K_{β} -излучении. Спектры снимали в диапазоне 2 θ = (4–90)° с шагом 0,01° при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Спектры РФА образцов с защитными покрытиями КП-СВЭ, КП-П (рис. 4.47) показали присутствие оксида магния (MgO), гидроксиапатита (Ca₅(PO₄)₃(OH)₂) и силиката натрия–кальция (Na₂CaSiO₄ / Na₂O·CaO·SiO₂), образованных в результате процесса плазмен-



Рис. 4.47. Дифрактограммы образцов с покрытиями КП-П (а) и КП-СВЭ (б)

ного электролитического оксидирования. Зафиксировано присутствие фазы магния (Mg) в результате проникновения рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. В составе покрытия КП-П установлено наличие поликапролактона ([–(CH₂)₅–CO–O–]_n), а в составе КП-СВЭ – стеариновой кислоты (C₁₈H₃₆O₂) (рис. 4.47). Более того, для образца, обработанного стеариновой кислотой, были зафиксированы пики стеарата кальция (Ca(C₁₇H₃₅COO)₂), свидетельствующие о взаимодействии кислоты с ПЭО-покрытием. Таким образом, покрытие образца КП-СВЭ включает в свой состав смесь стеарата кальция и стеариновой кислоты.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Дополнительно, для выявления в защитных слоях присутствия веществ в небольшом количестве или в рентгеноаморфном состоянии, была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились 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 AIK_a с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия С 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 на рисунках 4.48, 4.49 и в табл. 4.7.

Анализ образцов КП-П до травления выявил присутствие 30 ат.% алифатического углерода (С–С, С–Н) при $E_{\rm CB} \sim 285,0$ эВ, обусловленного вероятным загрязнением поверхности. Детальный анализ спектра С 1s указывает на присутствие окисленных форм углерода, относящихся к структуре поликапролактона (7 ат.% приходится на (–С(О)О–) при $E_{\rm CB} \sim 289$ эВ; 7 ат.% обусловлены связью (–О–][–СН₂–) при 286 эВ; 7 ат.% – связью (–СН₂–С(О)О–) при 285,0 эВ. Анализ О 1s спектра позволил определить 7 ат.%, приходящихся на (–С(О)), и 7 ат.% – на (–СН₂–О–), что обусловлено присутствием ПКЛ. Имеющийся сверх этого кислород в количестве 7 ат.%, вероятнее всего, связан с кислородом от окисленных форм кремния, магния и –ОН, 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 (–С=О) и образованием структур (–С–О–С–), что вызывает изменение форм углерода; появлением элементов, присутствующих в составе более глубокого слоя ПЭО-покрытия (например, Са и Р). Существенное уменьшение количества кислорода в КП-П после травления обусловлено также деструкцией части ПЭО-покрытия, включающей окисленные формы кремния и магния (содержание этих элементов тоже снижается). Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что содержание основных элементов (С и О) и их состояние в верхнем слое КП-П согласуются со стехиометрией поликапролактона.

Для образца КП-СВЭ содержание в верхнем слое 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_{cs} = 286 эВ следует

отнести к группе ($-CH_2-$), энергия связи которой близка к E_{cs} расположенной рядом карбоксильной группы. Избыток углерода около 5 ат.% над стехиометрическим значением, обусловлен, вероятно, загрязнением образца. Травление верхнего слоя КП-СВЭ приво-



Рис. 4.48. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-П



Рис. 4.49. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-СВЭ

дит к повышению концентрации элементов, входящих в состав ПЭО-покрытия (Na, Ca, P, Mg). При этом содержание углерода и кислорода практически не изменяется. Таким образом, верхний слой образца КП-СВЭ характеризуется составом, близким по стехиометрии к стеариновой кислоте / стеарату кальция.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия

Присутствие и распределение полимера и ингибитора на поверхности тех же покрытий КП-П и КП-СВЭ изучали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии (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 проводилось 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 мВ. Интенсивность распределения поликапролактона и стеариновой кислоты по поверхности ПЭО-покрытия была 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.

Таблица 4.7

Энергия	связи (эВ)	и элеме	нтный состав (а	т.%, в сн	кобках) поверхности ПЭО-по	крытия	, обраб	отанного
поликапр	олактоном	і (КП-П)	и стеариновой к	ислотой	і (КП-СВЭ)			

Образец	Иссле- дуемая поверх- ность	Na (1s)	O (1	s)	Ca (2p)		C (1s)		P (2p)	Si (2p)	Mg (2p)
	до трав- ления	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)
КП-П	после 10 мин трав- ления	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)
	до трав- ления	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)
KII-CBЭ	после 10 мин трав- ления	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)
Химическ ние атом	ое состоя- ов	Na⁺	-0-C-, -OH	0=C-	Ca ²⁺	-C(0)0-	-C-O-C- -O(O)O-	С–С, С–Н	P⁵⁺	Si ⁴⁺	Mg ²⁺

Микрорамановский спектр, снятый с поверхности образца КП-П (рис. 4.50), показывает присутствие полос, характерных для поликапролактона. Зафиксировано несколько узких пиков при 913 см⁻¹ и 980 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям v(C–COO) [772]. Полосы в спектральном диапазоне 1050–1120 см⁻¹ при 1059 см⁻¹, 1085 см⁻¹, 1115 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями связей (С–С) и (С–О) (обусловленными растяжением скелетных связей) [773,774]. Пики при 1254 см⁻¹ и 1302 см⁻¹ можно отнести к веерным колебаниям ω (CH₂) [772]. Полосы при 1450 см⁻¹ и 1615 см⁻¹ отнесены к ножничным деформационным колебаниям δ (CH₂) [772,775]. Типичный для ПКЛ широкий пик с центром 2925 см⁻¹ может быть связан с асимметричными и симметричными валентными колебаниями v(CH) [776]. Все эти полосы относятся к кристаллической фракции ПКЛ [777–780]. 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 колебаниям колебаниям колебаниям связи и СС=О) [781].

Для установления интенсивности распределения поликапролактона по поверхности ПЭО-слоя была построена 2D-карта (рис. 4.50) при использовании фильтра в диапазоне спектра 1400–1500 см⁻¹, соответствующем характеристическому пику для ПКЛ (δ (CH₂) при 1450 см⁻¹). Следует отметить, что 2D-карта полностью повторяет морфологию пленки ПКЛ, представленной на оптическом изображении (рис. 4.50) сотовой структурой, образованной в результате процесса формирования и засыхания защитного слоя. Поликапролактон равномерно распределен по поверхности ПЭО-покрытия, о чем свидетельствует высокая концентрация на 2D-карте светлых участков (определяющих зоны с высоким со-



Рис. 4.50. 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

держанием 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. 4.51) отражает полосы, характерные для насыщенных жирных кислот. Полосы комбинационного рассеяния при 1060 см⁻¹ и 1128 см⁻¹ стеариновой кислоты отвечают за v(С–С) – асимметричные и симметричные валентные колебания соответственно [782,783]. Пики при 1295 см⁻¹ и 1439 см⁻¹ относятся к алифатической цепи стеариновой кислоты за счет деформационных колебаний $\delta(CH_2)$ [783,784]. Широкая полоса при 1660 см⁻¹ связана с валентным колебанием связи v(С=О) в карбоксильной группе [784]. Два пика при 2840 см⁻¹ и 2890 см⁻¹ обусловлены симметричным и асимметричным валентными колебаниями v(CH₂) [785]. Полоса при 890 см⁻¹ относится к маятниковому колебанию метильной группы (CH₃) [784]. Все обозначенные пики, включая полосы при 2740 см⁻¹ и 2440 см⁻¹, согласно литературным данным, отно-





Рис. 4.51. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «Х», с поверхности образца с покрытием КП-СВЭ; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения стеариновой кислоты

сятся к стеариновой кислоте [784]. Широкий пик при 440 см⁻¹ связан с деформационными колебаниями связи (O–Si–O) в силикате натрия–кальция (Na₂CaSiO₄) [784,786], присутствующего в матрице ПЭО-покрытия.

На рис. 4.51 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 v(CH₂) стеариновой кислоты. Расположение кристаллов, сформированных на поверхности ПЭО-покрытия после импрегнирования ингибитором, соответствует участкам наибольшей концентрации стеариновой кислоты (светлые области) (рис. 4.51). Следует отметить, что большая часть поверхности защитного ПЭО-слоя покрыта ингибитором коррозии, что должно положительно сказываться на повышении защитных свойств образца.

Электрохимическое поведение исследуемых покрытий

В качестве предварительной оценки электрохимического поведения исследуемых поверхностных слоев 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 см². Противоэлектродом являлась 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 $E_{\rm C}$ – 0,25 В до $E_{\rm C}$ + 0,5 В при скорости развертки 1 мВ/с. Величины потенциала коррозии $E_{\rm C}$ и плотности токов коррозии $I_{\rm C}$ оценивали с использованием метода Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению 2.66 [298,391,517].

Методом PDP был проведен сравнительный анализ уровня защитных свойств композиционных покрытий, полученных путем обработки в различных растворах стеариновой кислоты (рис. 4.52; табл. 4.8). Плотность токов коррозии $I_{\rm C}$ 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).

Из сравнения результатов электрохимических испытаний методом PDP образцов с композиционными покрытиями гибридными и без ингибитора (рис. 4.53а; табл. 4.9) можно заключить, что лучшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы магния



Рис. 4.52. Поляризационные кривые, полученные для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты: КП-СВЭ, КП-СЭ, КП-СД. Кривые для образца без покрытия и с ПЭО-слоем приведены для сравнения

с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Снижение плотности тока коррозии $I_{\rm C}$ для таких покрытий в сравнении с соответствующей величиной для полимерсодержащего покрытия (без ингибитора) составило более 1 порядка (1,56·10⁻⁷ A/см² для ГП-1СП и 1,70·10⁻⁸ A/см² для ГП-2СП против 1,50·10⁻⁶ A/см² для КП-П).

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному (24 ч) пребыванию в коррозионной среде. Данные, приведенные на рис. 4.536 и в табл. 4.9, показывают, что после длительного взаимодействия материала с коррозионной средой наилучшие защитные характеристики также демонстрируют гибридные покрытия. Так, величина плотности тока коррозии для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП (2,7·10⁻⁷ A/cм²) и ГП-2СП (1,25·10⁻⁷ A/cм²) после выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч была более чем на порядок ниже значения для образца с покрытием КП-П (1,92·10⁻⁶ A/см²).

Таблица 4.8

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых, для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты

Тип покрытия	β _а , мВ/декада	<i>–</i> β _с , мВ/декада	I _с , А/см²	E _c , B (Ag/AgCl)	<i>R</i> _Р , Ом⁻см²
КП-СВЭ	64,1	236,2	1,3 [.] 10 ⁻⁷	-1,40	1,69 [,] 10⁵
кп-сэ	317,5	139,3	8,5 [.] 10 ⁻⁷	-1,42	4,95 [.] 10 ⁴
кп-сд	438,4	157,1	5,3 [.] 10 ⁻⁷	-1,36	9,49 [,] 10 ⁴

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 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 (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса |Z| и фазового угла θ от частоты f) (рис. 4.54). Диаграммы зависимостей фазового угла от частоты для образцов с КП-СВЭ, КП-П и ГП-1СП характеризуются наличием двух выраженных временных констант (рис. 4.54в). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух *R*-*СРЕ*-цепочек (рис. 4.54). Использование элемента постоянного сдвига фаз СРЕ вместо идеальной емкости С обусловлено повышенной гетерогенностью поверхности исследуемых систем. Комбинация структурных элементов цепочки $R_1 - CPE_1$ характеризует сопро-



РРис. 4.53. Поляризационные кривые, полученные для образцов с различными типами покрытий, после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия



Рис. 4.54. 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

тивление (R_1) пористой части ПЭО-слоя (импрегнированной в случае КП-П и КП-СВЭ 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 ЭИС, полученным в течение 1 ч выдержки в растворе NaCl. Дальнейшая выдержка образца характеризуется появлением третьей временной константы (рис. 4.55), что обусловливает использование эквивалентной схемы с тремя последовательно-параллельно соединенными R–CPE-цепочками (рис. 4.55). 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



Рис. 4.55. 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

Таблица 4.9

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 (нижняя строка)

Тип покрытия	β _а , мВ/декада	<i>–β</i> _с , мВ/декада	I _с , А/см²	E _c , B (Ag/AgCl)	<i>R</i> _Р , Ом⁻см²	Z _{f=0,1 Гц} , Ом ⁻ см ²
ПЭО	71,9	170,3	2,37.10-6	-1.48	3,05 [.] 10 ³	3 135
	326,4	175,9	1,20 [.] 10 ⁻⁶	-1,37	4,15 [.] 10 ⁴	2 319
КП–П	288,7	176,8	1,50 [.] 10 ⁻⁶	-1,47	3,18 [.] 10⁴	17 636
	649,1	216,7	1,92 [.] 10 ⁻⁶	-1,39	3,68 [.] 10 ⁴	8 940
КП-СВЭ	64,1	236,2	1,30 [.] 10 ⁻⁷	-1,40	1,69 [.] 10⁵	34 747
	203,5	149,8	4,60.10-7	-1,35	8,16 [.] 10 ⁴	6 964
ГП–1СП	127,4	94,0	1,56 [.] 10 ⁻⁷	-1,51	1,49 [.] 10⁵	59 520
	195,5	151,6	2,70.10-7	-1,37	1,13 [.] 10⁵	11 347
ГП-2СП	197,0	210,5	1,70 [.] 10 ⁻⁸	-1,45	2,60 [.] 10 ⁶	104 620
	101,9	83,8	1,25 [.] 10 ⁻⁷	-1,39	1,59 [.] 10⁵	23 860

используется для описания высокопористой части 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 (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП) в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия представлена в таблицах 4.10, 4.11. Незначительное изменение параметров *Q* (предэкспоненциальный коэффициент *CPE*) и *n* (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \rightarrow 0$) или емкости $(n \rightarrow 1)$) в процессе выдержки образца говорит о незначительном изменении конфигурации покрытия (морфологии, состава и свойств). В изменение параметра О 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. 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 4.10, 4.11). 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 была решена в рамках настоящего исследования.

Таблица 4.10

2 166

1 836

1773

1 668

2 0 0 1

1 877

2 215

27 153

нии импедансных сп растворе NaCl	ектров образцов	с ПЭО-п	окрытием, КП-С	ВЭ, КП-П, ГП-1СГ	7 при выде	ержке в 0,9%
Время	CPE ₁			CPE ₂		
выдержки, ч	Q ₁ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	<i>n</i> ₁	R ₁ , Ом∙см²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n ₂	$R_2, \text{OM} \cdot \text{CM}^2$
ПЭО-покрытие						
1	8,31·10 ⁻⁶	0,81	132,0	1,23.10-5	0,56	2 930
3	6,61·10 ⁻⁶	0,88	130,0	1,11·10 ⁻⁵	0,85	1 870
5	5,52·10 ⁻⁶	0,87	123,5	2,88·10 ⁻⁵	0,75	2 228
7	1,19·10⁻⁵	0,77	121,3	2,42.10-5	0,78	2 021

107,3

109,3

108,3

100,3

109,2

101.3

89,6

10489

1.05.10-5

1,27.10-5

1,42.10-5

1,49.10-5

1,46.10-5

1,50.10-5

2,28.10-5

8,02.10-6

0.96

0,95

0,94

0,93

0,94

0,94

0,87

0.56

0.84

0,85

0,87

0,86

0,89

0,89

0,86

0,81

1.47.10-5

1,43.10-5

1,31.10-5

1,48.10-5

1,22.10-5

1,28.10-5

9,63.10-6

3,22.10-9

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделирова-

КП-СВЭ 1

9

13

15

17

19

21

23

Время	CPE ₁			CPE ₂	CPE ₂		
выдержки, ч	Q ₁ , См∙см ⁻² .с ⁿ	<i>n</i> ₁	R ₁ , Ом∙см²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n ₂	<i>R</i> ₂, Ом∙см²	
3	4,29 ⁻ 10 ⁻⁹	0,79	6824	9,71 [.] 10 ⁻⁶	0,54	18 584	
5	5,85 [.] 10 ⁻⁹	0,78	4173	1,07 [.] 10 ⁻⁵	0,58	13 778	
7	2,76 [.] 10 ⁻⁹	0,85	2471	1,10 [.] 10 ⁻⁵	0,62	9 517	
9	2,52 [.] 10 ⁻⁹	0,88	1300	9,46 [.] 10 ⁻⁶	0,64	9 512	
11	2,18 [.] 10 ⁻⁹	0,88	1301	1,03 [.] 10 ⁻⁵	0,63	9 583	
13	5,93 [.] 10 ⁻⁹	0,81	1034	1,04 [.] 10 ⁻⁵	0,66	8 758	
15	9,39 [.] 10 ⁻⁹	0,78	996	1,16 [.] 10 ⁻⁵	0,67	7 904	
17	2,82 [.] 10 ⁻⁹	0,89	600	1,16 [.] 10 ⁻⁵	0,69	7 206	
19	7,61 [.] 10 ⁻⁹	0,83	622	1,11 [.] 10 ⁻⁵	0,70	7 397	
21	9,08 [.] 10 ⁻⁹	0,82	610	1,16 [.] 10 ⁻⁵	0,69	7 397	
23	9,57 [.] 10 ⁻⁹	0,82	566	1,28 [.] 10 ⁻⁵	0,69	6 778	
КП-П							
1	2,35.10-7	0,57	1942	9,08 [.] 10 ⁻⁶	0,69	16 076	
3	1,29 [.] 10 ⁻⁷	0,61	1731	9,90 [.] 10 ⁻⁶	0,70	12 828	
5	1,40.10-7	0,60	1614	9,93 [.] 10 ⁻⁶	0,73	12 140	
7	1,12 [.] 10 ⁻⁷	0,62	1524	1,01 [.] 10 ⁻⁵	0,74	11 798	
9	1,04.10-7	0,63	1441	1,05 [.] 10 ⁻⁵	0,75	11 757	
11	1,01.10-7	0,63	1381	1,08 [.] 10 ⁻⁵	0,76	11 357	
13	1,10 [.] 10 ⁻⁷	0,62	1322	1,12 [.] 10 ⁻⁵	0,77	11 021	
15	1,07.10-7	0,63	1253	1,17 [.] 10 ⁻⁵	0,77	10 089	
17	9,04 [.] 10 ⁻⁸	0,64	1171	1,24.10-5	0,78	9 172	
19	7,32 [.] 10 ⁻⁷	0,48	1104	1,22 [.] 10 ⁻⁵	0,80	8 316	
21	4,99 [.] 10 ⁻⁷	0,51	949,3	1,22 [.] 10 ⁻⁵	0,81	8 024	
23	4,67.10-7	0,52	896,8	1,21 [.] 10 ⁻⁵	0,82	7 988	
ΓΠ-1CΠ							
1	6,36 [.] 10 ⁻⁹	0,83	2832	5,26 [.] 10 ⁻⁶	0,59	60 389	
3	5,42 [.] 10 ⁻⁹	0,86	2323	8,18 [.] 10 ⁻⁶	0,56	30 052	
5	2,35 [.] 10 ⁻⁹	0,91	1703	9,81 [.] 10 ⁻⁶	0,56	22 506	
7	1,57 [.] 10 ⁻⁹	0,94	1925	1,05 [.] 10 ⁻⁵	0,58	18 425	
9	1,27 [.] 10 ⁻⁹	0,96	1720	1,10 [.] 10 ⁻⁵	0,59	15 896	
11	4,11 [.] 10 ⁻⁹	0,87	1516	1,08 [.] 10 ⁻⁵	0,62	14 447	
13	1,57 [.] 10 ⁻⁹	0,95	1426	1,09 [.] 10 ⁻⁵	0,64	14 359	
15	1,15 [.] 10 ⁻⁹	0,97	1333	1,12 [.] 10 ⁻⁵	0,65	13 670	
17	1,10 [.] 10 ⁻⁹	0,98	1259	1,13 [.] 10 ⁻⁵	0,67	12 516	
19	1,13 [.] 10 ⁻⁹	0,98	1124	1,14 [.] 10 ⁻⁵	0,70	11 819	
21	1,40 [.] 10 ⁻⁹	0,96	1081	1,11 [.] 10 ⁻⁵	0,71	11 482	
23	1,17 [.] 10 ⁻⁹	0,98	995	1,10 [.] 10 ⁻⁵	0,72	11 250	

Таблица 4.11

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

Время	CPE ₁		R.	CPE	!	R	CPE ₃		R
выдерж- ки, ч	Q ₁ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n ₁	OM·CM ²	Q ₂ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	<i>n</i> ₂	Om·cm²	Q ₃ , См∙см ⁻² ∙с ⁿ	n ₃	Om·cm²
1	9,26 [.] 10 ⁻⁸	0,57	9335	3,06 ⁻ 10 ⁻⁶	0,55	107210			
3	6,19 [.] 10 ⁻ 8	0,60	3546	3,71 [.] 10 ⁻⁶	0,58	68271	9,92 [.] 10 ⁻⁷	0,57	7031
5	8,58 [.] 10 ⁻⁸	0,58	2994	3,88 [,] 10 ⁻⁶	0,62	49475	1,49 [.] 10 ⁻⁶	0,57	6828
7	1,67 [.] 10 ⁻⁹	0,86	2342	4,61 [.] 10 ⁻⁶	0,64	43583	1,19 [.] 10 ⁻⁶	0,62	5636
9	1,28 [.] 10 ⁻⁹	0,89	2177	5,29 [.] 10 ⁻⁶	0,62	38079	1,30 [.] 10 ⁻⁶	0,63	3883
11	1,62 [.] 10 ⁻⁹	0,87	2116	6,63 [.] 10 ⁻⁶	0,59	35711	8,55 [.] 10 ⁻⁷	0,69	2608
13	5,73 [.] 10 ⁻⁹	0,79	2140	5,36 ⁻ 10 ⁻⁶	0,64	31017	2,10 [.] 10 ⁻⁶	0,63	2983
15	2,12 [.] 10 ⁻⁹	0,86	1909	5,68 [.] 10 ⁻⁶	0,66	29432	1,79 [.] 10 ⁻⁶	0,66	2346
17	3,24 [.] 10 ⁻⁹	0,83	1914	4,22 [.] 10 ⁻⁶	0,73	25437	2,90 [.] 10 ⁻⁶	0,63	3048
19	4,57 [.] 10 ⁻⁹	0,81	1885	4,48 [.] 10 ⁻⁶	0,75	25934	2,75 [.] 10 ⁻⁶	0,66	2671
21	3,54 [.] 10 ⁻⁹	0,83	1702	4,79 [.] 10 ⁻⁶	0,75	21560	3,01 [.] 10 ⁻⁶	0,65	2283
23	5,59 [.] 10 ⁻⁹	0,80	1722	4,82.10-6	0,76	21371	2,83 [.] 10 ⁻⁸	0,67	2101

Существенное увеличение диаметра полуцикла на комплексной плоскости для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП, относительно соответствующего диаметра для КП-П, после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий (рис. 4.54, 4.55). Начальное значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (|Z|_{f=01 Ги}), для образца с ГП-1СП (59 520 Ом·см²) более чем в 3 раза больше величины |Z|_{=01 Гл}для образца с КП-П (17 636 Ом см²). Для образца с ГП-2СП значение модуля импеданса |Z|_{f=01 Гл} (104 620 Ом·см²) характеризуется более чем 5-кратным увеличением в сравнении с КП-П (табл. 4.9). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит 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 (2,5 пиридиндикарбоксилата) на защитные свойства ПЭО-покрытия был установлен в работе [787].

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 0,9% NaCl $I_c = 1,70\cdot10^{-8}$ A/см², после 24 ч выдержки – 1,25·10⁻⁷ A/см²) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 1 ч выдержки $R_p = 2,60\cdot10^6$ Ом·см², после 24 ч выдержки – 1,59·10⁵ Ом·см²). Данные по изменению величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \ \Gamma_{II}}$) (табл. 4.9; рис. 4.56), 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 4.10, 4,11; рис. 4.56) согласуются с результатами PDP (табл. 4.9; рис. 4.53).

Если сравнить наиболее коррозионностойкие гибридные покрытия, импрегнированные 8-оксихинолином и стеариновой кислотой и обработанные ПКЛ, то покрытие ГП-1ИД снижает плотность тока коррозии в 10 раз (табл. 4.5), а покрытие ГП-2СП –

в 140 раз (табл. 4.9) относительно базового ПЭО-слоя. Из композиционных покрытий, содержащих только ингибитор, КП-Д уменьшает $I_{\rm C}$ в 4 раза, а КП-СВЭ – в 18 раз (в сравнении с базовым ПЭО-покрытием). Полученные данные указывают на более высокую эффективность покрытий, пропитанных СК.

Экспериментальные данные изменения электродного потенциала (ОСР) во время выдержки образца в 0,9% растворе NaCl свидетельствуют об общей тенденции снижения значения данного параметра (рис. 4.57). 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. 4.57).

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была оценена на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических PDP-испытаний в соответствии с уравнением (4.1). Для КП-СВЭ ЭИ составляла 94,5 %, для



Рис. 4.56. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (|Z|_{f=0,1 Гц}), от времени выдержки образца в 0,9% растворе NaCl



Рис. 4.57. Эволюция значений электродного потенциала исследуемых образцов с покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч

ГП-1СП – 93,4 %, а для ГП-2СП – 99,3 %. После проведения долговременных испытаний в течение 24 ч эффективность ингибитора изменялась незначительно: для КП-СВЭ она составила 80,6 %, для ГП-1СП – 88,6, а для ГП-2СП – 94,7 %. Это указывает на высокую продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 0,9% растворе хлорида натрия.

Локальные электрохимические измерения

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 концентрации ионов (Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺ – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) и локальной плотности тока на границе раздела фаз твердое тело (электрод) / электролит. Полученные данные дают возможность оценить влияние микроструктуры и состава электрода на динамику развития процесса коррозионной деградации материала. В данном эксперименте съемка образцов осуществлялась квазиодновременно в среде minimum essential medium (MEM) при помощи методов SVET и SIET согласно методике, представленной в разделе 1.2.

SVET-измерения выполнялись 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 интерпретировались с учетом направленной по вертикальной оси z-компоненты вибрации [361]. Калибровку SVET-зонда выполняли перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости МЕМ (2,5 мСм/см). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составляло 100 ± 5 мкм.

Для реализации метода SIET была использована мембрана, чувствительная к изменению концентрации ионов водорода (Н⁺). Для фиксации изменения локальных значений рН 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, PO₄ 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 рН в соответствии с уравнением Нернста. Значение нернстовского угла наклона составило $57 \pm 1 \text{ мB/pH}$. 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.

При исследовании на микроуровне коррозионного поведения образцов магниевого сплава с различными типами защитных покрытий использовались два режима съемки



Рис. 4.58. Оптические изображения и карты распределения локальных значений плотности токов и pH на поверхности образцов с покрытиями ПЭО и КП-П, полученные в процессе выдержки в среде MEM

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. Режим картирования был использован для оценки эффективности проведения локальных электрохимических испытаний по новой методике (при съемке в точке дефекта).

Площадь сканирования для образцов с покрытиями ПЭО и КП-П без дефекта составила около 0,15 мм². 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).

В исследованиях участвовали также образцы с искусственно созданным поверхностным дефектом. 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 H, до момента процарапывания покрытия до металла. Общая длина царапины составила 1 мм, при этом длина участка поверхности без покрытия не превышала 200 мкм.

Согласно экспериментальным данным, представленным в главе 3 и в нашей работе [361], 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).

В режиме картирования поверхности были изучены сплавы магния с базовым ПЭО-слоем и КП-П для определения уровня антикоррозионной защиты образцов, достигаемого обработкой пористой части покрытия раствором поликапролактона. Оптические изображения области сканирования поверхности образцов с ПЭО и КП-П, а также карты изменения и распределение локальной плотности тока и значений рН представлены на рис. 4.58. Анализ экспериментальных данных указывает на различное протекание коррозионного процесса на поверхности данных образцов.

Для сплава с ПЭО-покрытием локальный pH среды MEM 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 (анодной реакции растворения магния (2.4), основной катодной реакции выделения водорода из воды (2.46), второстепенной катодной реакции восстановления растворенного в воде кислорода (3.1), обобщенной реакции формирования продукта коррозии – гидроксида магния (2.21)), сопровождающихся подщелачиванием среды.

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 MEM, когда за счет синергетического взаимодействия ионов Ca²⁺, Mg²⁺, H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻, CO₃²⁻ / HCO₃⁻ формируется магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит (3.12) и образующиеся по реакциям (2.46, 3,1) гидроксид-ионы расходуются на формирование данного кальций-фосфатного соединения [170,494]; буферность среды MEM.

Метод SVET фиксирует низкую электрохимическую активность для образца с ПЭОслоем 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 (3.13). Данные участки, вероятнее всего, обусловлены пористой структурой ПЭО-покрытия, способствующей проникновению агрессивной среды к подложке материала, и являются следствием 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 (2.4, 2.46, 3.1) повышается значение локального pH. Оптическое изображение поверхности образца после 48 ч выдержки подтверждает образование питтинга в области электрохимической активности, установленной методами SVET и SIET. Происходит нарушение механической целостности защитного слоя, вызывающее 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 рН 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/см², величина локального рН не превышает 7,4 в процессе 48 ч выдержки образцов в среде МЕМ. На оптическом изображении исследуемой области после завершения эксперимента не обнаруживается видимых изменений на поверхности материала, являющихся следствием коррозионной деградации. 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.

Учитывая слишком большую длительность проведения эксперимента – 48 ч (определенную по факту разрушения базового ПЭО-покрытия) и практическое отсутствие коррозионного разрушения материала на образцах с КП-П, на образцах с покрытиями (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП, ГП-2СП) на поверхности 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.

Для более точного установления влияния ингибитора на подавление коррозии и определения вклада стеариновой кислоты в процесс самозалечивания была использована новая методика съемки локальных значения плотности тока и рН – 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 данной работе впервые.

Оптические изображения участков сканирования в точке поверхности и соответствующие статистически обработанные экспериментальные данные по изменению значений локальной плотности тока и локального рН в области искусственно созданного в покрытии дефекта в течение 24 ч выдержки в среде МЕМ образцов с различными типами защитного слоя, приведены на рисунках 4.59, 4.60.

Результаты изучения локальной коррозии образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (ПЭО) 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. Дальнейшая выдержка вызывает образование кальций-фосфатного слоя продуктов коррозии, осаждение органических компонентов МЕМ и продуктов разрушения ПЭО-покрытия. Слой продуктов коррозии временно снижает электрохимическую активность материала, а затем этот слой разрушается, и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается существенным снижением величины рН в первые 5 ч выдержки образца (реакция 3.12) и резким и существенным повышением величины плотности локального тока (*I*) и значений локального рН с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рис. 4.59, 4.60).

Активность образца с КП-П характеризуется более ранним повышением значений І и менее выраженным снижением величины водородного показателя на начальном (первые 15 ч) этапе выдержки в МЕМ (рис. 4.59, 4.60). Несмотря на импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой, препятствующей разрушению оксидной кальций-фосфатной пленки на ранних этапах проведения испытаний, при формировании дефекта на поверхности такого защитного слоя наблюдается коррозионная картина, близкая к тенденции протекания процессов в случае выдержки 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 коррозионноустойчивого слоя гидроксиапатитоподобных продуктов. Тем не менее, различие в кинетике развития процесса коррозии для образцов с ПЭО и КП-П обусловлено гетерогенностью структуры магниевого сплава, неоднородным распределением локальных катодных и анодных участков на поверхности. Исходя из данных на рисунках 4.59, 4.60, 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). Увеличение концентрации данных ионов в растворе способствует более быстрому формированию слоя Са-Р-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 рН в этом временном отрезке, что подтверждает реализацию процесса формирования защитного слоя, содержащего магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит (реакция 3.12).



Рис. 4.59. 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 MEM в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью). Сплошная линия без осцилляций – линия тренда



Рис. 4.60. Линии тренда, отражающие динамику изменения локальных значений плотности тока и pH для исследуемых образцов в процессе выдержки в растворе MEM

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/см², что существенно меньше максимальных значений данного параметра для образцов с ПЭО (350 мкА/см²) и КП-П (170 мкА/см²) (рис. 4.59). Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых поверхностных слоев характеризуется образец с ГП-2СП (рис. 4.59, 4.60). Это подтверждается низким значением максимальной локальной плотности тока (не выше 4 мкА/см²) и наиболее стабильным значением рН, 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 сформированными ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Экспериментальные данные подтверждены результатами исследования образцов методом электрохими-

ческой импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде MEM: 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.

Морфология и распределение элементов по толщине исследуемых покрытий до и после 7 сут выдержки в среде MEM 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 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 (MD-System) [788].

СЭМ-анализ поперечных шлифов показал, что в результате обработки образцов методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности материала сформировано прочное керамикоподобное покрытие с развитой морфологией поверхности (рис. 4.61). Исходя из данных энергодисперсионного анализа, состав ПЭО-слоя характеризуется наличием соединений кальция, фосфора, магния и кислорода, являющихся биологически значимыми микроэлементами. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4.47), этими соединениями являются оксид магния MgO, силикат натрия-кальция Na₂MgSiO₃, а также кальций-фосфатные соединения, включающие гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

СЭМ–ЭДС-анализ образцов до и после 7 сут выдержки указывает на более интенсивное протекание коррозионного процесса для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.61) и покрытием, импрегнированным стеариновой кислотой в водно-этанольном растворе (КП-СВЭ, рис. 4.62А). Для данных образцов наблюдается частичная деградация поверхностного слоя вследствие длительного пребывания образцов в среде МЕМ. Для образцов же, обработанных поликапролактоном (КП-П, ГП-1СП, ГП-2СП), деструкция защитного слоя не была зафиксирована (рис. 4.62 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. Этог слой существенно снижает вероятность проникновения агрессивной разрушающей среды к материалу подложки и, как следствие, замедляет скорость коррозионной деградации. На рис. 4.62 В, Г можно видеть, что в результате импрегнации пористой части ПЭО-слоя полимером ингибитор коррозии надежно удерживается в порах и, в отличие от образца



Рис. 4.61. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием до (слева) и после 7 сут выдержки в среде МЕМ

А КП-СВЭ



Б КП-П



Рис. 4.62 (А, Б). СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде МЕМ

В ГП-1СП



Г ГП-2СП



Рис. 4.62 (В, Г). СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде МЕМ 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.

Скорость коррозионной деградации магниевого сплава с покрытием определяли гравиметрическим методом путем погружения опытных образцов (4 шт. общей площадью 28 см²) в раствор (500 мл) МЕМ с последующей выдержкой в течение 7 сут при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Потеря массы на единицу площади поверхности вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п.2.1.1) (см. [789]).

Согласно анализу экспериментальных данных, после 7 сут выдержки образцов в среде МЕМ наиболее существенная потеря массы наблюдалась для образцов КП-П и КП-СВЭ, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДС-анализа. Для сплавов магния с КП-П она составила 5,30 \pm 0,40 % от первоначальной, для КП-СВЭ – 6,70 \pm 0,30, а для образцов с ПЭО-покрытием (для сравнения) – 8,43 \pm 0,60 %. Гибридные покрытия, полученные комбинированием вышеуказанных способов обработки ПЭО-слоя раствором поликапролактона и стеариновой кислоты, особенно ГП-2СП, демонстрируют существенно большую антикоррозионную устойчивость и более высокую стабильность и целостность защитного слоя (рис. 4.62 В, Г). Это подтверждается как результатами СЭМ–ЭДС-анализа исследуемых поверхностных слоев, так и полученными расчетными данными гравиметрических испытаний. Потеря массы для ГП-1СП составляет 1,96 \pm 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 \pm 0,40 %, т.е. в 1,3 раза меньше, чем для ГП-1СП, и более чем в 5 раз меньше, чем для ПЭО-покрытия.

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. 4.63 приведены значения скорости деградации в мг·см⁻²·день⁻¹, а также, учитывая рекомендации [146], – 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
$1,08 \pm 0,10$ / $2,27 \pm 0,22$	$0,92 \pm 0,05 \ / \ 1,94 \pm 0,09$	$0,66 \pm 0,04$ / $1,39 \pm 0,09$	0,30 ± 0,09 / 0,63 ± 0,19	$\begin{array}{c} 0,21 \pm 0,05 \ / \\ 0,45 \pm 0,11 \end{array}$

Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает покрытие, импрегнированное ингибитором и полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). В результате формирования гибридного покрытия ГП-2СП происходит снижение скорости коррозионной деградации в 5 раз в сравнении с образцом 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.

Таким образом, на базе комплексного анализа коррозионного поведения образцов биорезорбируемого магниевого сплава MA8 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.



Рис. 4.63. Диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы для образцов с исследуемыми типами покрытий

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

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов системы Mg–Mn–Ce, Mg– Са посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа с целью снижения интенсивности, повышения равномерности коррозионной деградации материала и возможности его пролонгированного последующего практического использования в сфере имплантационной хирургии. В процессе этих исследований были получены следующие результаты.

С использованием СЭМ–ЭДС анализа, оптической микроскопии, РФА–РФЭС, конфокальной рамановской микроспектроскопии и электрохимических методов анализа 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 (0,05 M раствор NaCl) увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (происходит снижение плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см²) 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 ингибиторсодержащего покрытия.

Методами EIS и PDP установлено существенное повышение коррозионных свойств покрытий, сформированных методом ПЭО в двух различных электролитах с последую-

щим импрегнированием ингибитором коррозии и обработкой полимером. 8HQ 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). 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 инфекций, связанных с имплантатами.

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 %.

На примере стеариновой кислоты (СК) подобран и оптимизирован способ импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибитором с целью обеспечения снижения электрохимической активности обрабатываемого материала. 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 образцов *I*_c в 18 раз в сравнении с ПЭО-покрытием без СК.

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

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 – MEM) показали наилучшие защитные свойства гибридных покрытий, полученных двухступенчатым нанесением ингибитора и полимера (ГП-2СП).

Локальными сканирующими электрохимическими методами показано преимущество защитных свойств композиционного покрытия с поликапролактоном (на поверхности не было зафиксировано протекания интенсивных электрохимических процессов в течение 48 ч выдержки в среде МЕМ), в сравнении с базовым ПЭО-слоем (активация коррозионных разрушений наблюдалась после 1 ч эксперимента).

Описан на микроуровне с использованием методов SVET и SIET механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. 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, была в 5 раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. Показана более высокая продолжительность эффекта самозалечивания для образца с двухслойным гибридным покрытием с последовательным нанесением слоев по сравнению с образцом, обработанным ингибитором и полимером в одну стадию. Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 99,3–94,7 %.

Установлено, что покрытия, сформированные методом ПЭО на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам (Mg–Mn–Ce и Mg–Ca), создают равный уровень антикоррозионной защиты.

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 с целью его последующего применения в медицинской практике. 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. Глава 5

Влияние структурной гетерогенности на коррозионное поведение алюминиевых сплавов и их сварных соединений

Сварные соединения и их применение в промышленности

Алюминиевые сплавы используются в промышленности в качестве элементов конструкций, инженерных сооружений. Особенно широкое распространение они получили в автомобиле- и самолетостроении (рис. 5.1).

Преимущество алюминиевых сплавов, в сравнении со сплавами на основе железа, заключается в их низком удельном весе, высокой электро- и теплопроводности. Однако наличие интерметаллидов и вторичных фаз с различным потенциалом коррозии в алюминиевых сплавах приводит к формированию микрогальванопар, что активирует локальную коррозию и ускоряет разрушение материала [1–4]. Поэтому в настоящее время интенсивно изучают коррозионную активность интерметаллических фаз на основе алюминия [792–795]. В работе [35] с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующего зонда Кельвина (SKP) и метода сканирующего вибрирующего электрода изучалось общее и локальное электрохимическое поведение четырех алюминиевых спла-



Рис. 5.1. Доля различных материалов (в %), используемых в самолетах Boeing [790]. 747, 767, 757, 777, 787 – типы самолетов. Оценки основаны на работе [791]

вов (АА2524-Т3, АА2198-Т851, АА7050-Т7451 и АА7081-Т73511), используемых при изготовлении самолетов (рис. 5.2).

В настоящее время в аэрокосмической промышленности необходимой мерой для повышения топливной экономичности является снижение веса конструкций. Это может быть реализовано с использованием сварных соединений в изделиях [796]. Однако коррозионное поведение алюминиевых сплавов усложняется после процесса сварки, если учитывать многовариантность сопровождающих его изменений микроструктуры сварного соединения (рис. 5.3) [790,797,798].

Сварка вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа (tungsten inert gas welding, TIG) является одним из наиболее популярных видов сварки, используемых в аэрокосмической промышленности. Он обладает такими преимуществами, как стабильность горения дуги, хорошее формирование сварного шва, исключающее загрязнение материала в процессе сварки [800-802]. На сегодняшний день ведутся работы по оптимизации процесса сварки методом TIG с целью повышения коррозионной устойчивости свариваемого материала и улучшения его микроструктуры. Предложен [803] особый способ TIG-сварки постоянным током прямой полярности сплава алюминия 2219, заключающийся в нанесении активного вещества на зону сварного шва. В [802] проведены испытания на трещиностойкость (crack tip opening displacement test method) методом критического раскрытия трещины для изучения влияния термической обработки на микроструктуру материала сварного шва сплава AA2219 после TIG-сварки с различной полярностью. Авторы работы [804] с применением двухпроходной дуговой ТІG-сварки алюминиевых сплавов 2219-Т87 исследовали влияние легирующих элементов и примесей, размера зерен и распределения температуры в образце при сварке на параметры размягчения материала в зонах FZ (fusion zone, зона плавления) и HAZ (heat affected zone, зона термического влияния), а также провели корреляцию между механическими свойствами и микроструктурой полученных



Рис. 5.2. Диаграммы распределения плотности тока, полученные методом SVET, при сканировании поверхности алюминиевых сплавов на начальный момент (15 мин) и спустя 24 ч выдержки в 0,05 M растворе NaCl, а также оптические изображения исследуемой области спустя 24 ч [35]



Рис. 5.3. Оптическое изображение поперечного сечения сваренного лазером сплава 2А97-Т3 (система Al–Cu–Li) после анодного травления реагентом Баркера: (а) общий вид; (б) область, отмеченная на рисунке (а), при большем увеличении [799]

сварных соединений. В работе [801] авторы использовали результаты численного моделирования в совокупности с экспериментальными данными для изучения установленного ими ранее несоответствия измеренных механических характеристик соединений, полученных TIG-сваркой на алюминиевом сплаве 2219, известным в литературе значениям [805,806]. В [800] была исследована микроструктура сварных швов из чистого алюминия, изготовленных в ультразвуковом поле с использованием непрерывной и точечной TIG-сварки, и установлено, что применяемый ультразвук может уменьшать размер зерна сварного шва. Однако причины зарождения и распространения интенсивной локальной коррозии в TIG-соединениях алюминиевых сплавов детально не изучены.

В работе [797] авторы исследовали с помощью метода дифракции отраженных электронов, сканирующей электронной микроскопии, традиционных и локальных электрохимических методов влияние распределения интерметаллических частиц на электрохимическое поведение образцов из сплава AA2024-T3, сваренных трением с перемешиванием (friction stir welding, FSW). Установлено, что при такой сварке гетерогенное распределение и фрагментация крупных интерметаллидов инициируют локальную коррозию в зоне термомеханического влияния [797]. Исследование коррозионного поведения соединений сплава 2050-T3 системы Al–Cu–Li, полученных методом FSW, в 1 М растворе NaCl показало эффективность проведения термической обработки после сварки для снижения коррозионной активности материала [807]. В другой работе [808] установлено, что ядро сварной точки шва того же сплава подвержено межкристаллитной и внутрикристаллитной коррозии, обусловленной неоднородностью структуры материала. Очевидно, что для выявления причины высокой электрохимической активности полученных методом TIG сварных соединений алюминиевых сплавов следует изучить коррозионные свойства материала в сочетании с проведением детального микроструктурного анализа.

Таким образом, электрохимические свойства области шва сварного соединения вызывают интерес с точки зрения вероятности протекания интенсивных локальных коррозионных

процессов на поверхности различных материалов, таких как магниевые и алюминиевые сплавы, оцинкованная сталь и др. [134,151,153,154,157,799,809–815] (рис. 5.4). При сварке в деталях сложной формы возникает шов, неоднородный по составу и структуре. Для установления в сварном соединении области активизации коррозии могут быть использованы методы локальные электрохимические методы. Понимание закономерностей развития коррозионного процесса способствует разработке надежных методов защиты сварного соединения сплава от разрушения, расширяющей области практического применения материала.



Рис. 5.4. СЭМ-микрофотографии поперечного сечения сварного шва сплава системы Al–Cu–Li в области инициации локальной коррозии после 22 ч выдержки образца в 3,5% растворе NaCl: (а) – общий вид области; (б)–(д) – области, полученные при разном увеличении [799]

5.1 Гетерогенность и коррозионная активность сварного соединения алюминиевого сплава системы Al-Mg-Sc: SVET и SIET исследования

В данной главе система Al–Mg–Sc представлена деформируемым сплавом алюминия 1579, который относится к свариваемым материалам, не упрочняемым в результате термического воздействия. Добавление в этот сплав редкоземельных легирующих элементов обеспечивает повышение механических свойств за счет эффекта структурного упрочнения и образования нерастворимых мелкодисперсных фаз с Al. Данный сплав может быть применен в машиностроении, судостроении, авиационной технике, при конструировании изделий ракетно-космической техники [816]. Использование сварных конструкций способствует существенному повышению весовой эффективности изделия (до 15 %) в сравнении с традиционным клепаным материалом, что в сочетании с применением сплавов низкой плотности позволяет добиться значительного снижения массы отдельных элементов [817].

Анализ коррозионного поведения сплава алюминия 1579 со сварным соединением в хлоридсодержащей среде проведен с использованием локальных сканирующих электрохимических методов.

В качестве образцов в работе использован сплав алюминия 1579 (система Al-Mg-Sc [818]) со сварным соединением. Состав образцов (в масс.%) установлен методом

оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-MF Plus, Shimadzu, Япония): Al – 90,95; Mg – 6,78; Sc – 0,13; Zn – 0,62; Si – 0,51; Mn – 0,30; Cr – 0,17; Fe – 0,15; Cu – 0,14; Zr – 0,13; Ni – 0,10; Ti – 0,02.

Для стандартизации поверхности образцы были предварительно подготовлены согласно методике, представленной в разделе 2.1.6.

Сварное соединение выполнено во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов с помощью сварки вольфрамовым электродом в инертном газе (атмосфера аргона) (методом TIG) двух пластин из алюминиевого сплава 1579 толщиной 2 мм [137]. Пластины из алюминиевого сплава 1579 были соединены встык друг с другом. В качестве присадочного материала (наполнителя) использовалась проволока из алюминиевого сплава 1579 диаметром 1,0 мм. Защитным газом служил аргон высокой чистоты (99,999%). Скорость потока газа составляла (41 ± 2) л/мин. Межпроходная температура в диапазоне 55–75 °С, сила тока 170 А. Сварка проводилась в соответствии с ГОСТ 14806-80. Оценка качества сварного шва проведена в соответствии с ISO 15614-2:2005^{*} (см. [819]).

5.1.1 Особенности развития коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl

В данной части главы представлена детальная характеристика коррозионного поведения и установлен механизм коррозионного разрушения сплава 1579, включая область сварного шва, с помощью методов SVET (метод сканирующего вибрирующего электрода) и SIET (метод сканирующего ионоселективного электрода).

Особенности коррозии алюминиевого сплава 1579 исследованы также в процессе выдержки образцов в агрессивной среде путем количественного анализа растворенных в результате коррозии легирующих элементов с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофазового анализа продуктов коррозии. Проанализированы количественные параметры, полученные с помощью локальных электрохимических методов. Ранее нами исследовались электрохимические и антикоррозионные свойства алюминиевого сплава со сварным соединением [137,820].

Для изучения процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава алюминия 1579 использовали систему SVET/SIET фирмы Applicable Electronics. Н⁺-селективный микроэлектрод был откалиброван с помощью тестовых растворов с фиксируемым значением pH в соответствии с уравнением Нернста. Угол наклона электродной функции составил (57,0 ± 0,6) мВ/pH. Подробное описание методики SVET/SIET-измерений представлено в разделе 1.2.

Поперечный шлиф сварного соединения сплава алюминия для SVET/SIET-измерений (рис. 5.5) изготовили с использованием оборудования Tegramin 25. Образец залили акриловой смолой ViaFix под углом 90° к поверхности. Исследуемую область алюминиевого сплава ограничили воском, ее площадь не превышала 6 мм². Во избежание изоляции области сварного шва сплава алюминия зона образца без воска была слегка больше области сканирования (так как граница сварного шва была практически неразличима перед началом коррозионного процесса). Значения локальных pH и плотности тока были определены при заданном количестве шагов сканирующих зондов по оси абсцисс и ординат: 31 × 31. Все образцы исследовали в 0,5 М растворе NaCl при потенциале разомкнутой цепи.

^{*} ISO 15614-2:2005. Specification and qualification of welding procedures for metallic materials – Welding procedure test. Pt 2: Arc welding of aluminium and its alloys. Intern. Organization for Standardization, 2005. 29 p.

Рис. 5.5. Фотография поперечного шлифа сварного соединения пластин из сплава алюминия 1579. Образец сделан для измерений методами SVET/SIET



Развитие коррозионного процесса на поверхности области шва сварного соединения сплава Al 1579 исследовали в течение 8,5 и 90 ч выдержки образца в коррозионно-активной среде. Так как проводимость электролита очень важна при проведении измерений методом SVET, уровень и концентрацию электролита поддерживали в течение всего эксперимента посредством периодической (каждые 4 ч) замены части старого электролита новым.

С целью лучшего понимания взаимосвязи электрохимических процессов, протекающих на поверхности изучаемого материала, с составом сплава было изучено распределение элементов на поверхности алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва, методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой X-MaxN 80. Обнаружено однородное распределение элементов по всей линии сканирования, включая пластины и сварное соединение (рис. 5.6). На основании этих данных можно предположить возможность равномерного прохождения электрохимических процессов.

Оптическое изображение исследуемой методами SVET и SIET области сварного соединения сплава алюминия 1579 приведено на рис. 5.7.

Начало коррозионного процесса, по данным SVET- и SIET-измерений, зафиксировано спустя 30 мин выдержки образца (рис. 5.8, 1а, 1б). Произошло формирование анодной зоны (области с меньшим значением pH, красно-оранжевая зона) на границе шва сварного соединения (рис. 5.8, 1б). Невысокие значения pH в анодной области для алюминиевого сплава обусловлены реакцией растворения и гидролиза Al (5.1) [821]:



Рис. 5.6. СЭМ-изображение поперечного шлифа образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом (а) и распределение элементов по линии АБ согласно данным ЭДС (б)



Рис. 5.7. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения экспериментов методами SVET и SIET. Зона сканирования обозначена рамкой, граница шва сплава алюминия – пунктирной линией овальной формы

$Al_{(TE)} + nH_2O_{(BOZ)} \rightarrow Al(OH)_n^{3-n}{}_{(TE)} + nH_{(BOZ)}^+ + 3e^-, \quad n = 1-3.$ (5.1)

Реакция гидролиза алюминия приводит к уменьшению значения локального pH в анодных участках, что делает среду внутри образующегося питтинга более агрессивной [811], и, как следствие, коррозионный процесс ускоряется. Данный эффект сопровождается также накоплением продуктов коррозии и приводит к возникновению внутреннего механического напряжения в исследуемом образце.

Развитие процесса коррозии представлено на SVET-картах (рис. 5.8, 1а–3а и 5.9, 1а–3а). SVET начал фиксировать анодную область (область с большим значением плотности тока, красно-оранжевая зона) спустя 1,5 ч выдержки образца (рис. 5.8, 2а). Процесс



Рис. 5.8. Карты распределения плотности тока – SVET (a) и pH – SIET (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 0,5 ч (1а, 1б), 1,5 (2а, 2б), 2,5 ч (3а, 3б) выдержки в 0,5 M NaCl. В ходе выдержки образца происходит образование анодной зоны в нижней части исследуемой области

коррозии начинается в нижней части исследуемой области и перемещается вдоль границы сварного шва в ходе выдержки образца от 1,5 до 7 ч (рис. 5.8, 2a, 3a; 5.9, 1a–3a).

Анализ данных SIET подтверждает тенденцию развития процесса коррозии, зафиксированную методом SVET. В ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается миграция анодной области к центру зоны исследования (рис. 5.8, 16–36; 5.9, 16–36). Следовательно, область сварного соединения подвергается коррозионному разрушению. Причина коррозионной активности шва обусловлена присутствием микродефектов в морфологической структуре, а также формированием микрогальванопар. В области сварного соединения присутствуют зоны с различным значением потенциала, что является главной причиной протекания коррозионного процесса. Высокие значения плотности тока, указанные на SVET-карте (рис. 5.8, 1а–3а; 5.9, 1а–3а), и меньшие значения pH, отмеченные на карте SIET (рис. 5.8, 16–36; 5.9, 16–36), подтверждают правильность сделанного вывода.

Интенсивный коррозионный процесс был зарегистрирован во внутренних областях сварного шва методами SVET и SIET спустя 8,5 ч выдержки образца (рис. 5.10). Значение плотности тока в анодной зоне достигает 170 мкА/см². Значение рН в анодной области уменьшается от 7,6 до 5,6 (рис. 5.8, 16; 5.10) согласно реакции (5.1). Данный результат указывает на то, что на начальной стадии коррозионный процесс протекает на границе сварного соединения.

Данные, полученные методами SVET и SIET, хорошо согласуются с оптическим изображением области исследования (рис. 5.10). Анализ оптического изображения подтверждает развитие процесса коррозии вдоль сварного шва сплава 1579.



Рис. 5.9. Карты распределения плотности тока (a) и pH (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 4 ч (1a, 16), 5,5 (2a, 26), 7 ч (3a, 36) выдержки в 0,5 M NaCl. В ходе выдержки образца происходит миграция анодной зоны от нижней части в центр исследуемой области (в объем материала)



Рис. 5.10. Карты распределения плотности тока и pH по поверхности области сварного шва и фотография исследуемой области (выделена рамкой) сплава алюминия 1579 после 8,5 ч выдержки в 0,5 M NaCl. Анодная зона расположена в центре области. Развитие процесса коррозии происходит по границе сварного шва

Высокие значения pH в катодной зоне (зона с низким значением плотности тока, синяя область на рис. 5.8, 16–36) на начальной стадии выдержки образца обусловлены присутствием в составе алюминиевого сплава в качестве легирующего элемента 6,78 масс.% магния. Известно, что коррозия магния происходит с сильным подщелачиванием среды [132,170]. Поскольку Mg является очень активным металлом и растворяется в первую очередь, подщелачивание раствора наблюдается уже на начальной стадии развития процесса коррозии. Для подтверждения данного предположения алюминиевый сплав 1579, включая область сварного шва, выдерживали в 0,5 M растворе NaCl (начальный pH = 7,05) в течение 30 сут с ежедневным измерением pH раствора. Размер образца составлял $25 \times 25 \times 1,8$ мм, объем используемого раствора – 25 мл. Электролит был без доступа воздуха, что исключало сорбцию побочных веществ. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.11.

Первое измерение pH раствора с алюминиевым сплавом было сделано спустя 15 мин выдержки образца, данный параметр изменился от 7,05 до 7,17. В течение первых 8 сут было зафиксировано резкое увеличение pH раствора от 7,05 до 9,52, а затем, с 9 по 22 день выдержки образца, pH уменьшился до 8,83 – за счет интенсификации реакции (5.1) – и в



Рис. 5.11. Изменение pH в объеме раствора в ходе выдержки образца из алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl в течение 30 сут

оставшиеся до конца эксперимента дни стабилизировался (на 30 день pH = 8,83). По завершении испытаний образец извлекли из раствора, промыли водой и высушили на воздухе.

Через 30 сут выдержки образца методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (двухлучевой спектрометр Solaar M6, Thermo, США) провели количественный анализ растворенных элементов сплава в электролите. Концентрация магния составила 16,5 мг/л. Данная величина свидетельствует об интенсивном растворении магния как легирующего элемента сплава алюминия 1579, это и сдвигает рН раствора в щелочной диапазон (рис. 5.11).

Для идентификации коррозионных продуктов, образовавшихся на поверхности материала после пребывания в хлоридсодержащей среде, провели рентгенофазовый анализ образца. РФА-спектр записан с использованием дифрактометра D8 ADVANCE. На спектре зафиксированы пики, характерные для Al(OH)₃ и Mg(OH)₂ (рис. 5.12).

Высокие значения pH в катодной области (рис. 5.8, 16–36) на начальной стадии выдержки образца связаны также с присутствием растворенного кислорода в электролите. При контакте кислорода с алюминиевым сплавом происходит восстановление кислорода (катодная реакция (3.1)) и растворение алюминиевой подложки (анодная реакция (5.2)) [811].

$$\mathrm{Al}_{(\mathrm{TB})} \to \mathrm{Al}_{(\mathrm{BOZ})}^{3+} + 3\mathrm{e}^{-} \tag{5.2}$$

Реакция восстановления растворенного кислорода (3.1) сопровождается вторичной реакцией восстановления водорода из воды (2.46) [821].

Общая реакция коррозии алюминия может быть представлена как реакция (5.3) или (5.4) с формированием гидроксида алюминия как основного коррозионного продукта. Образование Al(OH)₂Cl и других хлоридсодержащих гидроксидов алюминия в ходе анодного растворения чистого алюминия в растворе NaCl было описано в работе [822]. В работе [134] Al(OH)₂Cl и AlO(OH) были названы среди возможных коррозионных продуктов алюминия и установлено, что Al(OH)₂Cl и Al(OH)₃ начинают осаждаться при значениях pH 2,6 и 4,8 соответственно:

$$2Al_{(TB)} + O_{2(r)} + 4H_2O_{(K)} \to 2Al(OH)_{3(TB)} + H_{2(r)},$$
(5.3)

$$4\mathrm{Al}_{_{(\mathrm{TB})}} + 3\mathrm{O}_{_{2(\mathrm{r})}} + 6\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{_{(\mathrm{H})}} \to 4\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{_{3(\mathrm{TB})}}.$$
(5.4)

Результаты, полученные локальными электрохимическими методами, показывают, что наиболее уязвимой для коррозии областью является сварной шов, точнее зона термического влияния (HAZ) [809,823]. Следует отметить, что оптическая микроскопия поперечного сечения образца (до погружения в 0,5 М раствор NaCl) не выявила в сварном шве явных дефектов сварки, таких как пустоты, трещины или пористость. Более подробное исследование микроструктуры и морфологии поверхности сварного шва будет представлено в разделе 5.3.

С целью изучения локальными электрохимическими методами поведения материала при более длительном коррозионном воздействии был проведен долговременный, в течение 90 ч, эксперимент методом SVET. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения до эксперимента представлено на рис. 5.13.

Спустя 1,5 ч выдержки материала в 0,5 М NaCl коррозионная активность по всей поверхности изучаемого образца была низкой (рис. 5.14а). После 2,5 ч выдержки в правой нижней части исследуемой области наблюдается образование небольших по размеру анодных зон (рис. 5.14б). С увеличением времени нахождения образца в агрессивной среде процесс коррозии локализовался, в результате чего через 4,5 ч появилась одна более крупная анодная область. Максимальное значение плотности анодного тока (*i*_{a max}) спустя 4,5 ч составило 9 мкА/см² (рис. 5.14в). Интенсификация коррозионного процесса на поверхности образца происходит во временном диапазоне между 24 и 48 ч выдержки (рис. 5.14 г-е). Значение плотности тока в анодной зоне достигает 120 мкА/см² (рис. 5.14е). Коррозионная активность усиливается спустя 72 ч (210 мкА/см²) (рис. 5.14ж). Через 81 ч значение $i_{a max}$ достигает максимума (280 мкА/см²) (рис. 5.14з), спустя 85 ч уменьшается до 230 мкА/см² (рис. 5.14и), а после 87 ч выдержки снижается до 110 мкА/см² (рис. 5.14к). Формирование и осаждение продуктов коррозии зафиксировано в ходе всего эксперимента после начала коррозионного процесса на границе сварного шва. Но существенно влиять на развитие коррозии формирование и осаждение продуктов коррозии начинает после достижения высокой интенсивности коррозионного процесса (81 ч, рис. 5.143). Плотность тока уменьшается с 280 до 110 мкА/см² (рис. 5.14 з-к). Однако уменьшение плотности тока, фиксируемое методом SVET, необязательно означает снижение коррозионной активности. Этот эффект также может означать, что ионный ток блокируется продуктами коррозии. Рисунки 5.10, 5.15 подтверждают данное предположение. Следует отметить перемещение положения анодной области от нижнего участка исследуемой зоны (край сварного шва) вдоль



Рис. 5.12. РФА-спектр образца из алюминиевого сплава 1579 после 30 сут выдержки в растворе 0,5 M NaCl



Рис. 5.13. Оптическое изображение исследуемой области шва сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента методом SVET. Зона сканирования выделена рамкой, граница шва сплава алюминия отмечена пунктирной линией овальной формы границы шва в период выдержки образца от 72 до 87 ч (рис. 5.14 ж–к). Так как значимые изменения в интенсивности процесса коррозии происходили в первые 87 ч, а в период выдержки образца 87–90 ч существенных изменений в коррозионном поведении материала не происходило, то SVET-карты представлены до момента 87 ч выдержки образца.



Рис. 5.14. Распределение плотности тока (SVET-карта) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 1,5 ч (а), 2,5 (б), 4,5 (в), 24 (г), 35 (д), 48 (е), 72 (ж), 81 (з), 85 (и), 87 ч (к) выдержки в 0,5 М NaCl. Анодная зона расположена в нижней правой части исследуемой области

Анализ фотографий (рис. 5.15 а–е) подтверждает вывод, сделанный на основании SVET-данных. Процесс коррозии начинается в области сварного шва (рис. 5.14в) в результате присутствия микродефектов или гальванопар (рис. 5.15в). Спустя 72 ч выдержки образца (рис. 5.14ж, 5.15д) коррозионный процесс начинает перемещаться в объемные слои материала вдоль границы сварного шва (рис. 5.14к, 5.15е).

По окончании SVET-эксперимента образец механически отшлифовали, промыли водой и высушили на воздухе с целью удаления продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности материала в хлоридсодержащей среде. Анализ изображения механически обработанного образца после 90 ч выдержки (рис. 5.16б) подтверждает SVET-данные (рис. 5.16а). Присутствие дефекта в нижней части границы сварного шва (рис. 5.16б), а также высокие значения плотности тока (красно-оранжевая область) в данной зоне (рис. 5.16а) свидетельствуют о прохождении интенсивного коррозионного процесса на поверхности образца.



Рис. 5.15. Оптические изображения области сварного шва сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента (а), через 1,5 ч (б), 4,5 (в), 34 (г), 72 (д), 87 ч (е) выдержки в 0,5 М NaCl. Происходит перемещение коррозионной зоны от нижней части исследуемой области в объем материала по границе сварного шва



Рис. 5.16. SVET-карта (a) и оптическое изображение поверхности образца (б) после удаления продуктов коррозии, образовавшихся в результате 90 ч выдержки в хлоридсодержащей среде

Следовательно, область сварного шва при контакте с агрессивной средой в большей степени подвержена процессу коррозии и интенсифицирует разрушение материала.

Для установления эволюции коррозионной активности образца и определения стадий развития коррозионного процесса проанализировали изменение суммы общих анодных и катодных токов (рис. 5.17). Значения общего анодного (I_{ahog}) и катодного (I_{karog}) ионного тока рассчитывали по уравнениям (1.9, 1.10).

График отражает тенденцию роста электрохимической активности в ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде. Рассчитанные для данного образца значения общего анодного и катодного токов оказались высокими. Данный материал показал высокую активность сразу после погружения в раствор (0,17 мкА после 1,5 ч выдержки). Резкое увеличение уровня токов было зарегистрировано после 72 ч (0,34 – 0,64 мкА), а после 81 ч активность снизилась. Уменьшение уровня токов при 90 ч выдержки до значения, близкого к начальному (0,22 мкА), происходит за счет образования и осаждения продуктов коррозии. Данные результаты согласуются со SVET-картами (рис. 5.14).

Изменение распределения локального pH для образца из алюминиевого сплава 1579 в хлоридсодержащей среде (см. рис. 5.18) может быть установлено при оценке максимального и минимального значения pH, а также разницы данных значений (ΔpH) в анодной и катодной областях и представлении данных значений как функции от времени. Как было отмечено в разделе 3.2.1, ΔpH является индикатором стабильности водородного показателя для изучаемого образца. pH динамически изменялся в течение всего эксперимента:

0,7 Общий ток I анод + |I катод |(MKA) 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1 ō 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Время (ч)

Рис. 5.17. Изменение суммы общего катодного и анодного токов в течение 90 ч для образца из сплава алюминия 1579 со сварном швом



Рис. 5.18. Зависимость максимального и минимального значений pH (a) и ΔpH (б) для сплава Al 1579 от времени пребывания образца в коррозионно-активной среде

сдвигался в более кислотный диапазон до значения 4,5 (54 ч, рис. 5.18а), что говорит о высокой интенсивности протекания реакций растворения и гидролиза алюминия (5.1, 5.2), или увеличивался до 8,3 (60 ч), что говорит об интенсивности реакций коррозии магния (2.4, 2.46). Данные результаты согласуются с измерениями общего pH раствора (рис. 5.11). Небольшое различие в значениях pH (на рис. 5.11 и 5.18а) связано с различием в методах измерения pH, в расстоянии от измерительного электрода до поверхности образца, в отношении объема электролита к площади образца, а также с многократной и периодической (каждые 4 ч) частичной заменой старого электролита на новый для измерений методами SVET/SIET. Значения Δ pH (рис. 5.186) для образца из алюминиевого сплава 1579 сильно изменяются от 0,35 до 3,60, подтверждая высокую коррозионную активность материала (включая область сварного шва).

Таким образом, методами сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода установлено развитие процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава Al в растворе 0,5 M NaCl по границе сварного шва. Эта область является зоной активации процесса коррозии из-за наличия микродефектов в материале.

Интенсивное растворения магния, присутствующего в качестве легирующего элемента в сплаве 1579 в большом количестве (6,78 масс.%), существенно сдвигает общий pH раствора в щелочной диапазон. Данный эффект увеличивает коррозионную активность алюминиевого сплава 1579 в агрессивной среде по сравнению со сплавом Al, не содержащим магний.

Согласно данным РФА, главными продуктами коррозии сплава 1579 являются Al(OH)₃ и Mg(OH)₂. Образование этих соединений обусловлено реакциями растворения алюминия и магния (анодные реакции), а также восстановлением растворенного кислорода и водорода из воды (катодные реакции).

Анализ изменения суммы общего анодного и катодного токов, а также распределения локального pH для сплава алюминия 1579 указывает на низкую коррозионную стойкость данного материала.

5.2 Антикоррозионные покрытия для алюминиевых сплавов и их сварных соединений

Для улучшения эксплуатационных и технических характеристик алюминиевых сплавов, включая их сварные соединения, необходимы новые подходы и способы формирования высокоэффективных защитных поверхностных слоев. В настоящее время разрабатываются различные технологии защиты алюминиевых сплавов от коррозии [824–826]. Например, формируются толстые эпоксидные покрытия (~100 \pm 10 мкм) на алюминиевом сплаве AA2024 [824,825]. Для создания защитных покрытий на алюминиевых сплавах активно используется плазменное электролитическое оксидирование [49,81,86,88,145,543,544,552,827–832]. Получены ПЭО-слои на алюминиевых композитах в силикатно-щелочном электролите при переменнотоковом режиме оксидирования [831]. Сформированы композиционные слои ZrO_2 – Al_2O_3 с размером пор 40–300 нм на алюминиевых образцах (рис. 5.19) [543].

На поверхности алюминиевого сплава 5754 методом ПЭО были созданы защитные покрытия с высокими механическими и защитными свойствами в электролите смешанного состава с использованием поляризующих импульсов тока микросекундной длительности [552]. Показано, что методом ПЭО можно эффективно снижать гальваническую коррозию на поверхности сварных деталей из различных алюминиевых сплавов [827]. Исследованы зависимости свойств сформированных покрытий от режима ПЭО, состава электролита, состава и структуры обрабатываемого алюминиевого сплава [284,833–837]. Изучено влияние анодирования в серной кислоте, в качестве предварительной обработки, на плазменное электролитическое оксидирование чистого алюминия (99,99 %) в силикатном электролите в гальваностатическом режиме [833]. Установлено [834], что покрытия, полученные путем анодирования алюминия выше искрового напряжения при 5 А/дм² в электролитах, содержащих гидроксид калия и метасиликат натрия, состоят из насыщенной алюминием внутренней части, представляющей собой оксид алюминия на границе раздела металл/покрытие, и внешней, обогащенной кремнием, образованной осаждением силикагеля на поверхности покрытия. Авторы работы [835], сформировав в гальваностатическом режиме ПЭО на поверхности образца холоднокатаного чистого алюминия (99,999 %) в растворе вольфрамата натрия оксидные покрытия, исследовали их морфологию, состав и микротвердость с применением оптической эмиссионной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией и рентгеноструктурного анализа. Показано, что с увеличением времени оксидирования повышается шероховатость и снижается микротвердость сфор-



Рис. 5.19. СЭМ-фотографии поверхности ПЭО слоев на алюминиевом сплаве, сформированных в электролите, содержащем 5 г/л ZrOCl₂·8H₂O, при различных значениях напряжения: 50 B (a), 100 (б), 150 (в), 200 B (г) [543]

мированных защитных слоев, что связано с изменением размера плазменных микроразрядов на поверхности материала и фазового состава и/или соответствующим увеличением пористости оксидного покрытия [835].

В некоторых случаях, для использования сплавов алюминия в жестких условиях эксплуатации, необходимо дополнительное усиление стойкости ПЭО-слоев в агрессивных средах.

Одно из активно развивающихся направлений материаловедения в настоящее время связано с модификацией покрытий различными компонентами с целью повышения антикоррозионной защиты обрабатываемого материала [84,653,660,838-841]. Например, авторы работы [653] использовали сочетание механической обработки поверхности и ПЭО для получения керамического покрытия на сплаве алюминия 2024. Сформированы гибридные покрытия посредством заполнения пор ПЭО-слоев эпоксидно-силановой смесью [84]. В [838] добавляли наночастицы SiO, в ПЭО-покрытие для уменьшения пористости. Методом плазменного электролитического оксидирования в силикатном электролите, содержащем частицы α-Al₂O₃, было сформировано композиционное покрытие на поверхности сплава алюминия 7075 [839]. С помощью анализа электрохимических свойств полученных образцов установлено, что добавление частиц α-Al₂O₂, приводит к запечатыванию пор и усиливает барьерные свойства внутреннего и внешнего слоев покрытия [839]. Авторы статьи [832] формировали двойные гидроксидные слои (LDH, layered double hydroxide) на алюминиевом сплаве AA2024, предварительно обработанном методом ПЭО. В [544] на поверхности ПЭО-покрытий был сформирован слой двойных гидроксидов цинка и алюминия, заполненный ингибитором коррозии (ванадатом натрия) для обеспечения активной антикоррозионной защиты алюминиевого сплава АА2024. Методом SVET было установлено, что данные гибридные ПЭО-LDH-VO, покрытия обладают наилучшей защитой от коррозии (рис. 5.20) [544]. В работе [840] на поверхности сплава АА 6082 получено двухслойное покрытие с применением ПЭО с последующим нанесением покрытия MoS₂/Sb₂O₃/С в качестве верхнего слоя. Плотное композиционное ПЭО-покрытие, содержащее TiO, и Al,O,, было сформировано на подложке из сплава алюминия 6061 в электролите, содержащем силикат натрия и растворенный порошок ТіО, [841].

В нашей работе стояла задача установления взаимосвязи между условиями формирования защитного слоя, его морфологическими характеристиками и локальными электрохимическими процессами, протекающими на поверхности.

5.2.1 Коррозия сварного соединения алюминиевого сплава 1579 с защитным покрытием в 0,5 М растворе NaCl

Данный раздел посвящен изучению защитных покрытий, сформированных с использованием плазменного электролитического оксидирования на алюминиевом сплаве 1579 со сварным швом [138,842–846]. Антикоррозионные свойства поверхностных слоев исследовали с помощью локальных электрохимических методов SVET и SIET, а также традиционных электрохимических методов, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия и потенциодинамическая поляризация.

Ранее нами для магниевых сплавов был предложен перспективный способ модификации ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [24,294]. Установлено, что обработка ПЭО-покрытий суспензией УПТФЭ позволяет значительно повысить защитные свойства поверхности магниевого сплава [24]. В результате УПТФЭ-обработки поры ПЭО-покрытия заполняются полимером и формируется дополнительный компактный барьерный слой, который значительно снижает проникновение ионов агрессивной среды к подложке материала, диффузию ионов металлов в раствор и повышает стабильность образца в коррозионно-активной среде [24]. Этот метод может применяться также и для защиты алюминиевых сплавов от коррозии и механических повреждений.

В данной работе, в развитие методов антикоррозионной защиты сварного соединения сплава, впервые предложен для таких объектов способ формирования композиционного покрытия, сочетающий процесс ПЭО в тартратно-фторидном электролите с последующей обработкой УПТФЭ.

Полугидрат тартрата калия был предложен ранее для формирования покрытий с высокими защитными свойствами на алюминиевых сплавах [91]. Было установлено [91], что



Рис. 5.20. Оптические изображения, полученные перед выдержкой в 0,05 М растворе NaCl (слева), и карты SVET после 2, 10 и 22 ч выдержки для образцов из сплава AA2024 с различными покрытиями, на поверхности которых предварительно были сделаны дефекты [544]: (а) – базовое ПЭО-покрытие, (б) – ПЭО-покрытия с двойным гидроксидным слоем (LDH) на поверхности, (в) – ПЭО-покрытия с двойным гидроксидным слоем, обработанным ванадатом натрия

добавление тартрата калия и фторида натрия в электролит повышает его стабильность с течением времени и приводит к образованию на алюминиевых сплавах однородной эластичной пленки на основе оксида и фторида алюминия.

Плазменное электролитическое оксидирование проводилось с помощью реверсивного тиристорного источника тока [87,93], по методу, указанному в разделе 2.2.1. Для формирования ПЭО-покрытия на алюминиевом сплаве (включая его сварное соединение) использовали раствор, содержащий полугидрат тартрата калия и фторид натрия: 20 г/л $C_4H_4O_6K_2\cdot0,5H_2O$ и 0,6 г/л NaF. Оксидирование проводили в монополярном гальваностатическом режиме при плотности тока 0,9 А/см². Коэффициент заполнения был равен 100 %. Частота поляризующего сигнала 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, без пауз). Длительность ПЭО-процесса 150 с. Амплитудные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Толщина полученного покрытия составила 10 мкм.

Локальная коррозия образца из сплава 1579 с ПЭО-покрытием

Для проведения локальных электрохимических измерений был изготовлен поперечный шлиф образца исследуемого сплава, включая область сварного шва, с использованием установки Tegramin-25 по методике раздела 2.5. После этого для защиты от коррозионного разрушения образец из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением (рис. 5.5) был обработан методом ПЭО с последующим формированием композиционного слоя.

Для оценки коррозионной активности зоны сварного соединения после формирования ПЭО-покрытия использовали квазиодновременные SVET/SIET-измерения [165,847]. Исследуемая площадь сварного соединения алюминиевого сплава с защитным покрытием не превышала 6 мм² (ее ограничивали нанесением воска). Развитие процесса деградации материала регистрировали в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде (0,5 M раствор NaCl) в течение 98 ч.

На рис. 5.21 приведено оптическое изображение исследуемой области сварного соединения с ПЭО-покрытием перед проведением SVET/SIET экспериментов.

Для образцов с ПЭО-покрытием и без него (раздел 5.1.1) представлены SVET/ SIET-карты, соответствующие одинаковому времени выдержки образца в растворе, чтобы провести точное сравнение изменений коррозионных свойств в результате нанесения защитного слоя (рис. 5.10 и 5.22).

После 8,5 ч выдержки исследуемого образца с ПЭО-покрытием в растворе методами SVET и SIET зарегистрированы незначительные изменения электрохимической активно-



Рис. 5.21. Оптическое изображение исследуемой области образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением с ПЭО-покрытием перед проведением SVET/SIET экспериментов. Исследуемая область выделена рамкой, границы сварного шва образца отмечены пунктирными линиями сти (на микроуровне) на поверхности исследуемого образца с ПЭО-покрытием (рис. 5.22). Катодная активность обнаружена на границе сварного шва и соседней области сварного соединения (карта SVET, темно-синяя зона с более низкими значениями плотности тока), при этом интенсивный катодный процесс происходил на границе сварного шва, что подтверждается на карте SIET (темно-синяя область с более высокими значениями pH). Небольшое расхождение между картами SVET и SIET может быть связано с низкой коррозионной активностью (низкими значениями плотности тока) и, следовательно, со слабой экспрессией катодных и анодных зон (анодная зона является областью с более высокими значениями плотности тока и с более низкими значениями pH, красно-оранжевая область), а также с некоторым изменением концентрации ионов при перемешивании раствора электродами в ходе процесса сканирования.

Сравним поведение образцов с ПЭО-покрытием (рис. 5.22) и без покрытия (раздел 5.1.1, рис. 5.10). Карты SVET и SIET оксидированного образца представлены после 8,5 ч выдержки его в растворе. В отличие от образца без покрытия, коррозионная активность образца с ПЭО-слоем до этого времени практически не изменилась. Отметим, что после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца зона сварного шва стала катодной (рис. 5.22).

В то время как методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено равномерное распределение элементов в алюминиевом сплаве и области сварного соединения (раздел 5.1.1), измерения SVET и SIET показывают различное протекание электрохимических процессов на поверхности материала. Причина электрохимической активности границы шва связана с морфологическими особенностями этой области и наличием микродефектов, которые были обнаружены SVET/SIET-измерениями (рис. 5.8-5.10, 5.14). После проведения ПЭО-обработки дефектные зоны были закрыты в результате формирования ПЭО-слоя, вследствие чего зона сварного соединения стала катодной (рис. 5.14, 5.22). Из-за наличия микродефектов в морфологической структуре сварного шва ПЭО-покрытие на поверхности этой области является более плотным и обладает более высокими защитными свойствами, чем покрытие на остальной поверхности сплава. Результатом повышения защитных свойств сварного соединения после ПЭО является эффект изменения полярности этой области с анодной на катодную (значение плотности тока в области сварного шва достигает -7 мкА/см²). Другая часть образца играет роль анода с невысокой электрохимической активностью – значения плотности анодного тока не превышали 2 мкА/см² после 8,5 ч выдержки образца (рис. 5.22). Причина низких



Рис. 5.22. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением, обработанного ПЭО, после 8,5 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Граница сварного шва является катодной зоной

значений плотности анодного тока, равномерно распределенного по поверхности исследуемого материала, связана с несквозными порами ПЭО-слоя, наличие которых является одной из особенностей такого типа покрытий [24,41,87,553,848–851]. Максимальная разница плотности тока между анодным и катодным значениями (Δi_{max}) для образца из сплава алюминия без покрытия после 8,5 ч выдержки образца в 0,5 М растворе NaCl (рис. 5.10), согласно расчетам, была равна 180 мкА/см². Для образца с ПЭО-покрытием этот параметр не превышал 9 мкА/см² (рис. 5.22). Этот результат свидетельствует о высоких защитных свойствах ПЭО-слоя, особенно в зоне сварного соединения, на начальной стадии выдержки образца.

Метод SIET также зарегистрировал катодную зону в области сварного соединения (рис. 5.22). В результате протекания реакций (2.46) и (3.1) выделяется водород и происходит локальное подщелачивание среды в зоне сварного шва. Значения pH в катодной и анодной зонах составляют для образца с ПЭО-покрытием 7,9 и 7,0 соответственно (рис. 5.22), а для образца без покрытия 6,2 и 5,6 (рис. 5.10). Это указывает на низкую скорость реакции (5.1) для образца с ПЭО-покрытием (обусловливающую отсутствие процесса интенсивного подкисления электролита), в результате чего скорость коррозии снижается.

С целью сопоставимости результатов продолжительность SVET- и SIET-измерений для сравнения коррозионной активности образцов с ПЭО-покрытием (рис. 5.23) и без покрытия (рис. 5.14к) была ограничена 87 ч выдержки образцов в 0,5 М растворе NaCl. Отметим, что 81–87 ч – это установленное в разделе 5.1.1 время наиболее высокой интенсивности коррозионных процессов для образца из алюминиевого сплава без покрытия (рис. 5.14 з-к).

Электрохимическая активность образца из алюминиевого сплава с ПЭО-покрытием в течение 87 ч изменялась незначительно. Область сварного шва образца с покрытием после 87 ч выдержки осталась катодной зоной (рис. 5.23). Максимальное значение плотности анодного тока не изменилось (2 мкА/см²), что свидетельствует об отсутствии интенсивного процесса коррозии на поверхности исследуемого образца. Значения плотности тока в катодной зоне увеличились по модулю с -7 до -16 мкА/см² (рис. 5.23). Это является результатом интенсификации катодной реакции (3.1), что, естественно, привело к увеличению площади анодной зоны на поверхности образца (рис. 5.23). Значения рН в катодной и анодной зонах увеличились до 8,12 и 7,94 (рис. 5.23) соответственно. Этот эффект связан с повышением рН электролита в результате протекания реакции (3.1). Величина Δi_{max} для



Рис. 5.23. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 87 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной

образца с ПЭО-покрытием практически не изменилась в ходе эксперимента и составила 18 мкА/см² (рис. 5.23). Значение Δi_{max} для образца из алюминиевого сплава без покрытия увеличилось в течение эксперимента до 400 мкА/см² после 81 ч выдержки образца (рис. 5.14з) и уменьшилось до 120 мкА/см² (за счет осаждения продуктов коррозии) в конце эксперимента (рис. 5.14к).

Результаты экспериментов показывают, что ПЭО-покрытие значительно защищает алюминиевый сплав от коррозионного воздействия агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы, и снижает интенсивность протекания электрохимических процессов на поверхности материала. Область сварного соединения, наиболее активная на образце без покрытия, при контакте материала, защищенного поверхностным ПЭО-слоем, с агрессивной средой стала катодной зоной, и, следовательно, коррозионное разрушение в течение времени прохождения эксперимента было предотвращено.

Далее длительность эксперимента была увеличена до 98 ч с целью достижения момента разрушения ПЭО-покрытия на поверхности образца. Образование питтинга было зарегистрировано с помощью SVET/SIET через 90 ч выдержки образца (рис. 5.24, 1a, 1б).

На начальной стадии развития дефекта значение плотности тока в анодной области было равно 6 мкА/см² (рис. 5.24, 1а). Значения pH начали смещаться в более кислотный диапазон (рис. 5.24, 16). Развитие коррозионно-активной зоны было зарегистрировано в течение следующих нескольких часов выдержки образца (рис. 5.24, 1а–5а, 16–5б). После 98 ч выдержки значение плотности тока в анодной области стало 180 мкА/см² (рис. 5.24, 5а), а значение pH снизилось с 7,68 (90 ч) до 4,4 (98 ч) (рис. 5.24, 5б). Небольшая разница в расположении анодной зоны между данными, представленными на картах SVET и SIET, связана с некоторым изменением концентрации ионов в результате перемешивания раствора электродами в процессе сканирования.

Значение Δi_{max} через 98 ч выдержки образца увеличилось с 18 мкА/см² (до образования питтинга, рис. 5.23) до 200 мкА/см² (рис. 5.24, 5а), величина $\Delta pH - c$ 0,18 (рис. 5.23) до 3,2 (рис. 5.24, 5б), что свидетельствует о высокой интенсивности коррозионного разрушения материала и развитии процесса коррозии под ПЭО-покрытием.

Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения после 98 ч выдержки образца (рис. 5.25) показывает, что образование питтинга произошло на границе сварного шва. Несмотря на ПЭО-обработку, повышающую защитные свойства алюминиевого сплава 1579, граница сварного шва, являющаяся зоной интенсивного коррозионного разрушения из-за наличия микродефектов в морфологической структуре, по-прежнему остается самым слабым (в плане коррозионной стойкости) местом в таком материале.

Локальная коррозия образца из сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием

Для получения слоя с лучшими защитными свойствами и для снижения активности границы сварного шва ПЭО-покрытие было обработано полимером. Композиционное полимерсодержащее покрытие формировали согласно методике, представленной в разделе 2.5, методом окунания образца в суспензию УПТФЭ. Термическая обработка образца с композиционным слоем после процесса нанесения покрытия продолжалась 15 мин при температуре 350 °C. В работе проведена однократная обработка образца полимером.

В настоящем разделе методами SVET и SIET доказана целесообразность использования полимеров, вводимых в поры ПЭО-покрытия при термообработке, для повышения защитных свойств покрытий на сварном соединении сплава 1579.



Рис. 5.24. Карты распределения локальных плотности тока – SVET (a) и pH – SIET (б) на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 90 ч (1a, 16), 92 (2a, 26), 94 (3a, 36), 96 (4a, 46), 98 ч (5a, 56) выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Происходит формирование и развитие коррозионно-активной зоны на ПЭО-покрытии

Рис. 5.25. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-измерений (после 98 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва образца – штриховыми линиями. Образование питтинга произошло на границе сварного шва





Рис. 5.26. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после 500 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной.

Изучены изменения коррозионной активности сварного соединения образца с композиционным полимерсодержащим покрытием, а также сделана оценка интенсивности электрохимических процессов, протекающих на поверхности материала. Образец выдерживали в 0,5 М растворе NaCl в течение 500 ч.

SVET/SIET-карты после 500 ч выдержки (рис. 5.26) демонстрируют существенное улучшение защитных свойств алюминиевого сплава с композиционным поверхностным слоем по сравнению с образцами с ПЭО-покрытием (рис. 5.24) и без покрытия (рис. 5.10 и 5.14). Зафиксирована низкая электрохимическая активность на микроуровне на поверхности исследуемого образца с композиционным ПЭО-покрытием. Коррозионная активность образца, обработанного полимером, в ходе эксперимента существенно не изменилась. Не было зарегистрировано питтингообразования, разрушения покрытия и других серьезных изменений. Через 500 ч выдержки зона сварного шва была катодной (рис. 5.26), как и после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца (рис. 5.23 и 5.24). Δi_{max} и ΔpH составляли 11 мкА/см² и 0,12 соответственно (рис. 5.26), что ниже в сравнении с образцом с ПЭО-покрытием до формирования питтинга (18 мкА/см² и 0,18) (рис. 5.23). Невысокая анодная и катодная активность (3 и –8 мкА/см²), а также более щелочные значения pH (от 8,12 до 8,24) (рис. 5.26) связаны с низкими скоростями реакций (2.46, 3.1, 5.1–5.4), что свидетельствует о высоких защитных свойствах композиционного покрытия. Причина формирования катодной зоны на границе сварного шва

(рис. 5.26) после создания композиционного покрытия связана с частичным заполнением и уменьшением размера пор за счет однократной обработки полимером поверхности базового ПЭО-покрытия. Такая катодная и анодная активность, фиксируемая методами SVET/SIET (рис. 5.26), является результатом проникновения хлорид-ионов через некоторые незапечатанные поры покрытия до беспористого ПЭО-слоя во время выдержки образца. Для снижения электрохимической активности до приемлемого уровня следует увеличить кратность УПТФЭ-обработки для полной герметизации пор ПЭО-покрытия. Тем не менее данные методов SVET/SIET дают основание утверждать, что даже однократная УПТФЭ-обработка значительно улучшает коррозионные характеристики ПЭО-покрытия и более чем в 5,5 раз повышает его защитные свойства: деградация образца с ПЭО-слоем зарегистрирована после 90 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl, тогда как для образца с композиционным покрытием даже через 500 ч разрушение образца не зафиксировано.

На рис. 5.27 представлена фотография исследуемого участка сварного соединения образца с композиционным покрытием.



Рис. 5.27. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после проведения SVET- и SIET-измерений (после 500 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва образца – штриховыми линиями

Анализ коррозионных свойств сплава 1579 со сварным соединением на основе данных, полученных локальными электрохимическими методами

Для оценки развития коррозионного процесса алюминиевого сплава в области сварного соединения в данной работе использованы расчет суммы общих анодных и катодных токов и анализ зависимости этих показателей от времени выдержки образца в коррозионной среде [134,153]. Динамика суммы общих токов для трех образцов из алюминиевого сплава (без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием) представлена на рис. 5.28. Коррозионное поведение образца без покрытия описано в разделе 5.1.1.

Для всех образцов во время выдержки их в 0,5 М растворе NaCl было зарегистрировано увеличение коррозионной активности разной степени. Активность образца с ПЭО-слоем в течение всего времени выдержки была в 2 раза ниже, чем для образца без покрытия. Через 87 ч общие токи (сумма модулей общего анодного и катодного токов) увеличились с 0,18 до 0,29 мкА из-за процесса питтингообразования, который был описан ранее (рис. 5.24). Образец с композиционным полимерсодержащим покрытием обладает наименьшей коррозионной активностью: максимальное значение суммы общих токов – 0,15 мкА после 500 ч выдержки образца (рис. 5.28). Для сравнения распределения pH для трех образцов из алюминиевого сплава на рис. 5.29 приведены графики максимального и минимального значений pH, а также максимальной разницы pH (Δ pH) между значениями в анодной и катодной областях как функции от времени. Изменение этих параметров для образца без покрытия описано в разделе 5.1.1 и представлено здесь только для сравнения.

Максимальная коррозионная активность наблюдается для образца без покрытия, о чем свидетельствует интенсивное изменение значений локального pH в диапазоне 4,5– 8,3. Для образца с ПЭО-слоем максимальные и минимальные значения pH увеличились (до 7,9 и 7,0 соответственно) в течение 30 ч. До 90 ч они практически не изменялись, а затем, после образования питтинга, снизились до 7,7 и 4,4 соответственно (рис. 5.29а). Для образца с композиционным покрытием максимальные и минимальные значения pH (8,24 и 8,12 соответственно) находятся в щелочном диапазоне и незначительно увеличиваются со временем (рис. 5.29а).

Параметр ΔpH служит показателем стабильности измеренного pH. Разница между максимальным и минимальным значениями pH в каждый момент времени (рис. 5.29б) для образца без покрытия изменяется наиболее сильно, от 0,35 до 3,60. ΔpH для образца, обработанного ПЭО-методом, ниже, чем для образца без покрытия: 0,24 и 3,2 до и после питтингообразования соответственно. Наименьшие изменения ΔpH в течение всего времени эксперимента установлены для образца с композиционным покрытием: 0,12 и 0,15.



Рис. 5.28. Изменение суммы общих катодных и анодных токов для образцов из алюминиевого сплава 1579: без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием



Рис. 5.29. Изменение максимального и минимального pH (верхняя и нижняя кривые соответственно, представленные одним цветом) (а) и ΔpH (б) во времени для образцов из алюминиевого сплава 1579: без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием

Полученные данные демонстрируют снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных покрытий и высокую устойчивость образца с композиционным слоем в хлоридсодержащей среде.

Анализ электрохимических свойств образцов из сплава 1579 с помощью EIS, OCP и PDP измерений

Электрохимические свойства образцов без покрытия и с защитными слоями исследовали в 0,5 M растворе NaCl (pH 7,1) при комнатной температуре с помощью электрохимической системы 12558WB. Использованы образцы (пластины) из алюминиевого сплава размером 20 × 50 × 1 мм (рис. 5.30). Насыщенный каломельный электрод (НКЭ) служил электродом сравнения. Перед началом электрохимических измерений образцы погружали в 0,5 M раствор NaCl на 2 ч для достижения равновесного состояния и стабилизации электродного потенциала. Управление экспериментом осуществлялось с помощью программного обеспечения CorrWare/Zplot.

Изменение электродного потенциала ОСР в течение 24 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl образцов из алюминиевого сплава (включая зону сварного соединения) без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием представлено на рис. 5.31. Для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем значения электродного потенциала близки: повышение в результате формирования оксидного слоя незначительное. Характерные флуктуации на кривой для образца с ПЭО-покрытием соответствуют частичному проникновению агрессивной среды через поры защитного слоя. Обработка полимером ПЭО-слоя увеличивает значения потенциала образца, что указывает на существенное



Рис. 5.30. Пластина из алюминиевого сплава 1579 со сварным швом, изготовленная для электрохимических испытаний. Исследуемая область отмечена окружностью





улучшение защитных свойств данного слоя. Стабильные значения потенциала рабочего электрода в течение 24 ч являются результатом устойчивости композиционного покрытия к процессам коррозии. Варьирование электродного потенциала в диапазоне 0,52–0,55 В отражает несущественную проницаемость покрытия, обусловленную неполным запечатыванием пор полимером.

На рис. 5.32 представлены поляризационные кривые для исследуемых образцов. При проведении PDP-испытаний образцы поляризовали от потенциала $E = E_c - 250$ мВ до $E = E_c + 250$ мВ. Значения плотности тока коррозии (I_c), потенциала коррозии (E_c), а также тафелевские наклоны анодного и катодного участков поляризационной кривой (β_a и β_c) рассчитывали с помощью метода Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению (2.66) [87,274,275]. При описании экспериментальных данных значение χ^2 не превышало 0,1, что говорит о неидеальной поверхности образца. Значение I_c для полимерсодержащего покрытия было равно 28 пА/см², что на 4 порядка ниже, чем для образца без покрытия (1,4 мкА/см²), и на 2 порядка ниже, чем для ПЭО-слоя (10 нА/см²) (табл. 5.1).

Экспериментальные данные, представленные в табл. 5.1, подтверждают SVET/ SIET-результаты, свидетельствующие об улучшении защитных свойств образца с композиционным полимерсодержащим слоем в сравнении с образцами без покрытия и с ПЭО-слоем. Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием зафиксирована меньшая плотность тока коррозии и более высокие значения потенциала коррозии, чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем (табл. 5.1; рис. 5.32).



Рис. 5.32. Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва), полученные в 0,5 М растворе NaCl

Таблица 5.1

Основные электрохимические параметры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной поверхностной обработкой

Образец	Z _{f = 0.1 Гц} , Ом∙см²	I _с , A/см²	<i>Е</i> _с , В отн. НКЭ	β _а , мВ/ декада	−β _с , мВ/ декада
Без покрытия	1,3·10 ³	1,4·10 ⁻⁶	-0,739	16,7	1114,8
С ПЭО-покрытием	2,4·10⁵	1,0.10-8	-0,728	63,8	1320,0
С композиционным полимерсодержащим покрытием	9,3·10 ⁷	2,8·10 ⁻¹¹	0,523	285,24	89,9

Перед снятием импедансного спектра образцы выдерживали в электролите 2 ч (рис. 5.33) с записью электродного потенциала. Последнее измеренное значение удерживали потенциостатически для проведения измерений методом EIS, в результате чего образец находился в устойчивом состоянии во время снятия импедансных спектров.



Рис. 5.33. Изменение электродного потенциала в течение 2 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва)

Метод EIS был использован для изучения изменения коррозионных свойств образца после ПЭО-обработки и после формирования композиционного покрытия. Импедансные спектры записаны в частотном диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверт-кой 10 точек на декаду. Представленные на рис. 5.34 данные содержат экспериментальные результаты и теоретические кривые, которые моделируют записанные импедансные спектры с использованием эквивалентных электрических схем (рис. 4.8). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

,			<i>,</i> .	•		-
Образец	CPE ₁		<i>R</i> ₁ ,	CPE ₂		R ₂ ,
	Q,	n	OM·CM ²	Q,	n	OM·CM ²
	См·см ⁻² ·с ⁿ			CM·CM ⁻² ·C ⁿ		
Без покрытия	_	-	-	1,2.10-5	0,95	4,3·10 ³
С ПЭО-покрытием	4,4·10 ⁻⁷	0,76	2,7·10 ²	8,9·10 ⁻⁷	0,85	2,7.105
С композиционным полимер- содержащим покрытием	3,7·10 ⁻¹⁰	0,97	7,9·10⁵	1,9·10 ⁻⁸	0,87	6,8·10 ⁸

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов, изготовленных из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной обработкой поверхности

Анализ зависимости модуля импеданса от частоты (рис. 5.34) подтверждает результаты, полученные на основе потенциодинамической поляризации. Значение модуля импеданса на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1} \Gamma_{u}$) для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием составляет 93 МОм·см², т.е. более чем на 2 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя (240 кОм·см²), и на 4 порядка выше, чем для образца без покрытия (1,3 кОм·см²) (табл. 5.1). Снижение значения модуля импеданса в низкочастотном диапазоне от 1 до

0,1 Гц для образца без покрытия обусловлено электрохимической реакцией растворения алюминиевого сплава с частичным разрушением его поверхностных слоев. Для образцов же с ПЭО-покрытием и композиционным слоем значения модуля импеданса увеличивались на протяжении всего частотного диапазона, что свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости и более высоких защитных свойствах этих слоев по сравнению с алюминиевым сплавом без покрытия.

Зависимость фазового угла θ от частоты (рис. 5.34) дает сравнительную информацию о морфологической структуре, неоднородности состава по поверхности и толщине образца после формирования ПЭО-слоя и после нанесения полимерсодержащего покрытия.

Импедансный спектр для образца без покрытия имеет одну временную константу, обусловленную присутствием естественной оксидной пленки на поверхности. Данный спектр может быть описан эквивалентной электрохимической схемой с одной R_2 – CPE_2 -цепочкой (CPE – элемент постоянного сдвига фаз), где R_2 – сопротивление переноса заряда, а CPE_2 – емкость двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит (рис. 4.10а) [24]. Причина использования элемента *CPE* в данных ЭЭС обусловлена гетерогенностью поверхностного слоя и была подробно описана в работе [87]. Положительные значения фазового угла на низких частотах связаны с адсорбцией промежуточных продуктов вследствие образования питтинга [96]. В силу коррозионного разрушения поверхностного слоя электрохимическое поведение образца на низких частотах не воспроизводилось. Таким образом, диапазон частот для анализа и моделирования экспериментальных данных был преднамеренно ограничен, что является общепринятой практикой при проведении измерений методом EIS [96]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе, согласуются со схемами, используемыми различными исследоватьскими группами при моделировании импедансных спектров [653,655,663,826,852].

Для спектра образца с ПЭО-слоем были зафиксированы две временные константы. Первая константа (от 10 кГц до 1 МГц) с максимумом фазового угла –90° отвечает за геометрическую емкость оксидного слоя. Вторая (от 1 Гц до 10 кГц) описывает беспористый подслой и имеет максимум фазового угла при –75°. Для моделирования импеданс-



Рис. 5.34. Импедансные спектры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва), полученные в 0,5 M растворе NaCl. Графики зависимости модуля импеданса (|Z|) и фазового угла (θ) от частоты (диаграммы Боде)

ных спектров образцов с ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$) использовали эквивалентные электрические схемы с последовательно-параллельным соединением двух *R*–*CPE*-цепочек (рис. 4.10б). Цепочки R_1 –*CPE*₁ и R_2 –*CPE*₂ отвечают за внешнюю пористую и внутреннюю беспористую части покрытия соответственно.

Спектр для образца с полимерсодержащим слоем имеет вторую временную константу с максимумом при -75° в более низкочастотном диапазоне (0,1 Гц) по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, что является результатом увеличения модуля импеданса для композиционного полимерсодержащего слоя [87,275]. Наличие второй временной константы для образца с ПЭО-слоем и композиционным покрытием указывает на более высокие защитные свойства этих слоев по сравнению с образцом без покрытия.

Данные, полученные при моделировании экспериментальных EIS-результатов посредством эквивалентных электрических схем (табл. 5.2), подтверждают PDP-измерения (табл. 5.1). Геометрическая толщина и толщина беспористого слоя композиционного покрытия выше по сравнению с данными параметрами для ПЭО-покрытия вследствие заполнения пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Это подтверждается уменьшением значения параметра Q (СРЕ, и СРЕ,) (табл. 5.2) для полимерсодержащего покрытия. В результате обработки полимером базового ПЭО-покрытия диаметр входного отверстия канала пор, а также количество микродефектов на поверхности покрытия уменьшились. Поэтому сопротивление электролита в порах (R_1) увеличилось. Проникновение УПТФЭ в поры ПЭО-покрытия было установлено [24] и доказано в разделах 2.5, 3.6.4, 3.8.1, 4.4 данной монографии. Уровень неоднородности поверхностных слоев на образцах из алюминиевого сплава представлен параметром n в табл. 5.2. Чем ближе значение n к 1, тем более однородной является поверхность. Значение сопротивления беспористого слоя (R_2) также увеличивалось от образца без покрытия к образцам с ПЭО-слоем и далее с композиционным покрытием (табл. 5.2). Этот результат говорит об усилении защитных свойств плотного беспористого подслоя после образования полимерсодержащего покрытия.

Рассчитанные параметры эквивалентных электрических схем указывают на более высокую устойчивость композиционного покрытия к процессу коррозии по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Согласно результатам моделирования экспериментальных EIS-данных (табл. 5.2), общее сопротивление композиционного слоя составляет $(R_1 + R_2) = 681 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, что более чем на 3 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя (270 кОм · см²).

Таким образом, результаты ОСР-, EIS-, PDP-, SVET- и SIET-экспериментов показывают, что композиционное защитное покрытие снижает коррозионную активность обработанного материала в хлоридсодержащих средах. С помощью локальных методов установлено, что однократной обработки УПТФЭ достаточно для значительного улучшения защитных свойств ПЭО-слоя.

SVET- и SIET-измерения в сочетании с традиционными электрохимическими методами OCP, EIS и PDP дают информацию о стадийности, кинетике, механизме коррозионных процессов на микро и макроуровне, электрохимическом поведении алюминиевого сплава без покрытия, с базовым ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим ПЭО-покрытием. Анализ результатов доказывает эффективность инструментальных методов SVET и SIET для изучения и сравнения коррозионного поведения образцов со сварным соединением с покрытием и без покрытия в хлоридсодержащих средах.

5.3 Влияние микроструктуры сварного шва и защитного покрытия на коррозионное поведение алюминиевого сплава 1579

Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc сочетают в себе такие свойства, как высокая коррозионная стойкость, средняя прочность и хорошая свариваемость. Для защиты образцов от интенсивного коррозионного разрушения необходимо определить «самое слабое место» в структуре материала. В разделах 5.1.1 и 5.2.1 с помощью локальных электрохимических методов было показано, что граница сварного шва сплава Al 1579 является областью, где инициируется процесс коррозии. Методом ЭДС на макроуровне было установлено отсутствие очевидной гетерогенности в распределении элементов на поверхности сварного соединения. Однако для выявления взаимосвязи состава образца с его локальной электрохимической активностью необходимо провести детальный анализ структурных особенностей материала на микроуровне.

С целью установления причины высокой электрохимической активности границы сварного шва были изучены микроструктура материала и химический состав определенных фаз, являющихся активаторами коррозии материала. Основная цель исследования заключается в определении роли интерметаллических фаз в процессе коррозии алюминиевого сплава. Данная информация необходима для понимания влияния микроструктуры, присутствия специфических вторичных фаз в составе алюминиевого сварного шва на его коррозионную активность и, как следствие, для разработки методов ограничения распространения коррозии.

Микроструктурный и элементный анализ, а также распределение значений микротвердости по различным зонам сварного шва алюминиевого сплава 1579 впервые выполнены во взаимосвязи с определением локальной электрохимической активности материала. В разделе 5.2.1 было установлено, что покрытие, формируемое ПЭО, повышает стойкость сварного материала в агрессивной среде и ингибирует процесс коррозии. В данной части монографии и в наших работах [853,854] технологии SVET/SIET были использованы для прецизионного установления влияния микроструктуры сварного соединения на гетерогенность и защитные свойства формируемых покрытий.

5.3.1 Особенности микроструктуры сварного соединения

Исследуемым образцом было сварное соединение двух пластин из алюминиевого сплава 1579. Процесс сварки вольфрамовым электродом в инертном газе (TIG), формирование поперечного шлифа и механическая обработка поверхности описаны в разделе 5.1.

Для выявления границ зерен и фаз образца использовали травильный водный раствор следующего состава, в мл: HNO₃ – 2,5 (65 масс.%), HCl – 1,5 (35 масс.%), HF – 1 (40 масс.%) и H₂O – 95. Были использованы реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США). Поверхность сварного соединения после травления представлена на рис. 5.35.

Результат исследования микроструктуры сварного соединения с помощью инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT показан на рис. 5.36.

Для оценки размера зерен α-матрицы и доли вторичных фаз в различных частях сварного шва изображения обрабатывали с использованием программного обеспечения ImageJ. Анализ изображения выявил в структуре материала три зоны: основной металл (BM), зона термического влияния (HAZ), где микроструктура материала меняется под



Рис. 5.36. Микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG, алюминиевого сплава. Слева и справа представлены области при разном увеличении: снизу вверх – ВМ (основной металл), НАZ (зона термического влияния) и FZ (зона плавления)

воздействием термической обработки, и зона (FZ), в которой происходит плавление и кристаллизация.

Зона BM характеризуется небольшими удлиненными четко фиксируемыми зернами со средним размером (9 \pm 3) мкм и некоторым количеством вторичных фаз. В HAZ средний размер зерна α -матрицы увеличивается до (16 \pm 3) мкм. В FZ из-за плавления и последующей быстрой кристаллизации очень трудно определить границу зерна. Размер зерна в FZ изменяется в широком диапазоне, его среднее значение (21 \pm 5) мкм. Таким образом, размер зерна непосредственно связан с термической обработкой и процессом кристаллизации и увеличивается в следующем порядке: BM < HAZ < FZ. Следует подчеркнуть, что количество выкристаллизованных вторичных фаз (черных пятен) различно во всех трех областях и является максимальным в HAZ. Доля вторичных фаз в трех частях сварного шва была рассчитана на основе анализа изображений, представленных на рис. 5.36. Результаты показали, что BM и FZ имеют более низкую долю вторичных фаз (26 и 28 % соответственно) по сравнению с HAZ (38 %). Это предопределяет гетерогенный характер развития коррозии материала.

Для изучения микроструктуры образца и фазового состава применяли сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анали-



Рис. 5.37. СЭМ-изображения зон ВМ (a), НАZ (б) и FZ (в) сварного шва сплава алюминия 1579

зом (СЭМ–ЭДС) с использованием Zeiss EVO 40 (рис. 5.37). Результаты анализа СЭМизображений BM (рис. 5.37а), НАZ (рис. 5.37б) и FZ (рис. 5.37в) соответствуют данным оптических изображений (рис. 5.36). На основании установленной в зоне термического влияния наибольшей объемной доли вторичных фаз и результатов предыдущих исследований [137,138] было сделано предположение о более высокой коррозионной активности НАZ по сравнению с BM и FZ.

На рис. 5.38 показано распределение элементов на различных участках зоны HAZ, отражающее определенные системы вторичных фаз, сформированные в структуре сплава.

Изучение химического состава зерен и фаз с помощью СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 5.38А) показало, что сварное соединение алюминиевого сплава содержит зерна матрицы алюминия, состоящие из Al и Mg. В зоне НАZ обнаружены различные вторичные фазы из Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al и интерметаллические соединения.

Скандий, находящийся в составе деформируемых сплавов системы Al-Mg, является эффективным модификатором структуры материала и ингибитором процесса рекристаллизации алюминиевых сплавов [855]. Такие свойства Sc обеспечивают значительное повышение прочностных характеристик материалов при сохранении на высоком уровне их пластических и технологических свойств, что очень важно при изготовлении сложных сварных конструкций. Этот эффект обусловлен взаимодействием Sc и Al c образованием высокопрочных интерметаллических соединений, таких как Al,Sc. Эти частицы имеют сферическую форму и равномерно распределены в матрице. Скандийсодержащие частицы являются эффективными блокаторами миграции границ зерен. Al,Sc замедляет, а в некоторых случаях предотвращает процесс рекристаллизации в деформируемых сплавах и улучшает (связывая примеси) структуру зерен литейных сплавов [855-858]. Уменьшение размера зерна приводит к снижению скорости коррозии образцов из алюминия [859]. В работе [860] было установлено, что частицы Al,Sc в алюминиевых сплавах представляют собой сравнительно слабые локальные катоды с низкой скоростью саморастворения и, благодаря небольшому размеру, обладают хорошей электрохимической совместимостью со сплавами Al, а также не вызывают интенсивное питтингообразование и локальную коррозию. Марганец (Mn) и цирконий (Zr), являясь стандартными добавками в промыш-


ленных алюминиевых сплавах, обладают схожим со Sc антирекристаллизационным свойством, что обеспечивает образование субзеренной структуры алюминиевого сплава и способствует более полному отделению основных упрочняющих фаз [858,861,862].

Сплав 1579 относится к системе Al–Mg–Sc, и в материале могут образовываться такие Sc-содержащие фазы, как Al₃Sc [857], Al₃(ScZr) [855,863] и Al₃(ScTi) [864] (рис. 5.38A). Железо (Fe) в составе сплава 1579 присутствует в виде примеси. Марганец является легирующим элементом, который связывает Fe в такие фазы, как (MnFe)Al₆ [865,866] или (MnFe)₃SiAl₁₂ [867]. Формирование этих фаз было подтверждено с помощью СЭМ–ЭДС анализа (рис. 5.38, 5.39). Данные ЭДС показывают, что такие элементы, как Ni, могут частично замещать Mn с образованием фазы Al₆(NiMnFe) (рис. 5.38Б). Такая фаза обычно образуется в процессе затвердевания сплава [867].

СЭМ–ЭДС-анализ зерна сплава в зоне НАZ показал более высокую концентрацию магния вблизи границы зерна по сравнению с объемной алюминиевой матрицей (рис. 5.38Б). Из-за высокого содержания магния (6,78 масс.%) в сплаве 1579 наблюдается тенденция к образованию вдоль границ зерен интерметаллических фаз, а именно Mg₂Al₃ (β -фаза) [868]. Это связано с тем, что равновесная растворимость магния в алюминии составляет около 2 % в условиях окружающей среды (Aluminum-Magnesium (5000). Alloys. 2006. URL: http://www.totalmateria.com/Article75.htm) (см. [869]). Детальный анализ микроструктуры сварного шва в зоне HAZ, представленный на рис. 5.39, выполнен с помощью Hitachi S5500 (Hitachi High Technologies Corporation, Токио, Япония). Спектр 3 на рис. 5.39 указывает на то, что зерна α-фазы в сплаве 1579 состоят из Al и Mg, 95 и 5 ат.% соответственно. Рис. 5.39 также демонстрирует возможное присутствие таких фаз, как (MnFe)Al₆, Al₂Mg₂Zn₃ (*T*-фаза) [870,871], AlNi₃ [872], Al₂Cu (θ -фаза) [873] и Al₂CuMg (*S*-фаза) [873].

Сплав 1579 в качестве легирующего элемента содержит также кремний, что положительно влияет на процесс сварки и пайки материала. Образование в структуре материала частиц Mg₂Si (β -фаза) [867,873–875] делает кремнийсодержащие алюминиевые сплавы термически упрочняемыми. Наличие этих фаз в большом количестве было зарегистрировано с помощью СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 5.38В, 5.39). Детальный анализ темной области (рис. 5.39, спектр 1) показал, что она состоит из Mg и Si в атомном соотношении 2/1. Частицы Mg₂Si были частично вытравлены раствором, который содержал плавиковую кислоту, и на рис. 5.36 они выглядят как черные пятна. При этом концентрация темных зон на рис. 5.36 увеличивается при переходе с BM на HAZ и уменьшается при переходе с HAZ на FZ. Это связано с тепловым воздействием, реализуемым в процессе сварки. Термическое влияние приводит к коалесценции фаз Mg₂Si и Mg₂Al₃, в то время как железосодержащие фазы остаются неизменными, что существенно влияет на коррозионную стойкость зоны HAZ.

Потенциал коррозии (мВ отн. НКЭ) чистого алюминия и вторичных фаз алюминиевого сплава в 0,6 М растворе NaCl [873]:

Al	Mg_2Al_3	Mg ₂ Si	Al ₃ Fe	Al ₆ Mn	Al ₃ Ti	Al ₃ Zr
-849	-1162	-1536	-566	-913	-799	-801

Рис. 5.38. Распределение элементов в зоне HAZ, отражающее определенные системы вторичных фаз, образовавшихся в структуре сварного соединения сплава. А – фазы систем Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al; Б – систем Mn–Fe–Al и Mg–Al; В – систем Mn–Fe–Al и Mg–Si



Рис. 5.39. СЭМ-изображение (слева вверху) и результаты ЭДС-анализа вторичных фаз в зоне НАZ. Обнаружено наличие фаз систем Mn–Fe–Al и Mg–Si

Исходя из этих значений, потенциал коррозии у фаз Mg_2Si и Mg_2Al_3 ниже, чем у чистого алюминия. Следовательно, эти фазы действуют как анод, тогда как α-матрица и особенно соединения, содержащие Fe, Mn, Ti, Zr, являются катодом. На спектре 2 рис. 5.39 видно, что Mn и Fe находятся в фазе в атомном соотношении 1/1, что подтверждает возможное образование фазы (MnFe)Al₆. Такая Fe-содержащая фаза, как (MnFe)Al₆, представленная в составе сварного материала, является сильным катодом, который индуцирует коррозионную активность соседних фаз и алюминиевой матрицы, обладающих более низким потенциалом.

Таким образом, высокая коррозионная активность зоны HAZ объясняется образованием на границах рекристаллизованных зерен насыщенных железом вторичных фаз, например (MnFe)Al₆ (рис. 5.38В и 5.39), которые наряду с фазами Mg₂Si и Mg₂Al₃ являются причиной возникновения микрогальванической коррозии материала в этих зонах.

5.3.2 Коррозионная деградация и механические характеристики сварного соединения сплава 1579

С целью инициирования процесса коррозии образец сварного соединения сплава 1579 выдерживали в 3% растворе NaCl в течение 1,5 ч. Было установлено, что коррозия материала начинается в зоне термического влияния (HAZ) после 30 мин выдержки образца и начинает распространяться вдоль границы сварного шва (рис. 5.40). Через 1,5 ч образец извлекли из раствора, промыли деионизированной водой и высушили на воздухе. Для изучения места в зоне термического влияния, где наблюдалось интенсивное распространение коррозии, провели СЭМ и ЭДС-анализ (рис. 5.41, 5.42). СЭМ-изображения (рис. 5.41) отражают результат деградации различных участков зоны НАZ: коррозионное разрушение, реализуемое на границе зерен (рис. 5.41а), растворение α-алюминиевой матрицы и вторичных анодных фаз вокруг катодных (рис. 5.41б). В месте активации коррозии были определены три фазы: (MnFe)Al₆, Mg₂Si и Mg₂Al₃. Ni и Cu также были обнаружены в составе материала (рис. 5.42). Поэтому в зоне НАZ могут содержаться такие вышеупомянутые фазы, как Al₆(NiMnFe), Al₂CuMg. Анализ результатов показывает, что процесс коррозии происходил вдоль границы зерен α -Al, где была обнаружена высокая концентрация вторичных анодной (Mg₂Si и Mg₂Al₃) и катодной фаз ((MnFe)Al₆). Распространение коррозии подтверждается высоким содержанием кислорода на поверхности анодных областей. Процесс сварки приводит к коалесценции анодных фаз в зоне HAZ, что делает эту область более восприимчивой к коррозии.

Обобщение результатов анализа размера и состава вторичных фаз в зоне HAZ, выполненное с использованием СЭМ- и ЭДС-данных (рис. 5.38, 5.39, 5.42), представлено в табл. 5.3. Наиболее распространены в зоне термического влияния Mg₂Si, Mg₂Al₃, (MnFe)Al₆ и Al₃(ScZr). Наличие других элементов (например, Cr, Ti, Cu и др.) обусловлено проникновением рентгеновского луча через исследуемые вторичные фазы в объем материала, который содержит данные включения.

Рис. 5.40. Оптическое изображение образца после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl. Процесс инициации коррозии обнаружен в зоне HAZ. Стрелками показаны области инициации коррозионного процесса





Рис. 5.41. СЭМ-изображения коррозионной деградации зоны НАZ на границе зерен (а) и вокруг катодных фаз (б) после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl

Для установления фазового состава сварного шва использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance. Поскольку область сварки была узкой, зоны, прилегающие к сварному шву, перед проведением рентгенофазового анализа были отрезаны. РФА подтвердил наличие фаз, представленных в табл. 5.3, в зоне сварного соединения алюминиевого сплава.

Полученные результаты близки к данным [807,808], где зона НАZ сварного шва сплава 2050 (полученного трением с перемешиванием) подверглась интенсивной коррозии, происходящей на границах зерен, в 1 М растворе NaCl. Авторы работы [799] показали, что образование темных областей в структуре сварного соединения сплава алюминия 2А97 после выдержки в растворе NaCl с концентрацией 3,5 масс.% связано с интерметаллическими частицами, вызывающими локальную коррозию в зоне НАZ. В работе [813] интенсивное коррозионное разрушение наблюдалось в зоне термического влияния сварного соединения (полученного методом TIG) сплава АА2014. Авторы работы [809] обнаружили образование большого количества продуктов коррозии в НАZ в сравнении с другими зонами сварного соединения сплава 7N01-T5 Al, что указывает на сильную коррозионную деградацию в области термического влияния. В работе [823] установлена гальваническая коррозия, проходящая в сварных соединениях сплава Al–Zn–Mg, при которой зона НАZ играла роль анода, a FZ – катода. Эти результаты подтверждают, что зона HAZ в сварных соединениях является активной коррозионной областью.

Таблица 5.3

Фаза	α-Al	Mg_2Al_3	Mg ₂ Si	(MnFe)Al ₆	Al ₃ (ScZr)					
Размер, мкм	16 ± 3	3 ± 1	2 ± 1	6 ± 3	9 ± 2					
Содержание элементов согласно ЭДС-анализу, ат.%										
AI	94,7	59,2	47,0	77,9	58,1					
Mg	5,3	38,9	29,9	3,9	-					
Si	-	-	14,9	_	-					
Mn	_	-	0,5	9,0	-					
Fe	_	-	-	8,7	-					
Sc	_	-	-	_	18,9					
Zr	_	-	-	_	18,7					
Ti	_	-	-	-	4,3					
Cr	_	-	-	0,3	-					
Zn	_	1,4	-	_	-					
Cu	_	0,5	-	-	-					
Ni	_	-	-	0,2	-					
0	_	-	7,7	-	-					

Размер и состав зерна α -Al матрицы и вторичных фаз в зоне HAZ сварного шва из сплава алюминия 1579

Для изучения влияния сварки методом TIG на механические характеристики материала была измерена микротвердость по поверхности поперечного сечения образца. Следует подчеркнуть, что установление микротвердости сварного шва из сплава алюминия 1579, а также анализ распределения микротвердости в зонах HAZ, FZ и BM были проведены впервые. Значения микротвердости образца получены при индентировании материала



Рис. 5.42. Результаты СЭМ и ЭДС-анализа коррозионно-активной области в НАZ после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl

с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-W201 на основе данных нагрузочно-разгрузочных кривых.

В качестве индентора для определения микротвердости сварного шва служила усеченная трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине равным 115°. Испытания проводили при максимальной нагрузке 500 мH, приложенной в течение 5 с. Скорость нагружения составила 50 мH/с. Универсальную микротвердость (по шкале Мартенса) (*HM*) и твердость индентирования (по восстановленному отпечатку, Indentation Hardness, H_{II}) определяли на основе нагрузочно-разгрузочных кривых, полученных в результате индентирования с использованием уравнений (2.69) и (5.5) соответственно [281].

$$H_{\rm IT} = F_{\rm MAX} / A_{\rm P}, \tag{5.5}$$

где F_{MAX} – приложенная максимальная нагрузка, A_{p} – площадь проекции упругого контакта при F_{MAX} , равная $A_{\text{p}} = 23,90 \cdot D_{\text{C}}^{2}$, D_{C} – контактная глубина (глубина проникновения, при которой индентор находится в контакте с материалом в ходе разгрузки).

На рис. 5.43 приведено распределение универсальной микротвердости *HM* и твердости по восстановленному отпечатку $H_{\rm IT}$ вдоль зон сварного шва BM, HAZ и FZ. Средние значения *HM* и $H_{\rm IT}$ для зоны BM были равны 895 и 1100 МПа, зоны HAZ – 930 и 1170 МПа, зоны FZ – 810 и 990 МПа соответственно. Следует отметить, что более высокие значения $H_{\rm IT}$ по сравнению с *HM* связаны с упругой деформацией материала при приложенной нагрузке. Более высокие значения микротвердости зоны HAZ по сравнению со значениями для BM и FZ обусловлены высоким содержанием в зоне индентирования и в соседней области твердых интерметаллических соединений Mg₂Si и (MnFe)Al₆ [876,877], что подтверждено результатами СЭМ- и ЭДС-анализа (см. рис. 5.44б).

Для снижения активности границы сварного шва и повышения его устойчивости к коррозии на поверхности сварного соединения алюминиевого сплава был сформирован ПЭО-слой в тартратно-фторидном электролите согласно методике раздела 5.2.1.

Для установления взаимосвязи между микроструктурой сварного соединения и его электрохимической активностью были проведены дополнительные к представленным в разделе 5.2.1 прецизионные испытания SVET/SIET. Для большей точности определения коррозионно-активных участков шва количество шагов сканирующих зондов увеличили до 42×42 (по оси *x* и *y* соответственно). При исследовании локального коррозионного поведения образца без покрытия, а также повышения антикоррозионных свойств после ПЭО-обработки использовали SIET-электрод, чувствительный к изменению pH (см. раздел 5.1.1). SVET/SIET-тесты проводили в течение 8 ч. Образцы исследованы в 3% растворе хлорида натрия. С целью идентификации точного места зарождения и развития коррозии на границе сварного шва процесс сканирования методами SVET/SIET включал все три зоны: BM, HAZ и FZ.

В ходе эксперимента (рис. 5.45, 1а–1в) была установлена высокая плотность тока (до 160 мкА/см²) в зоне НАZ, где были также зафиксированы низкие значения pH (до 5,6). В согласии с результатами, представленными в разделе 5.1 и нашей работе [137], эти данные свидетельствуют о высокой восприимчивости зоны НАZ к коррозионной деградации: коррозионный процесс инициируется в этой области. Механизм коррозии связан с нали-



Рис. 5.43. Распределение значений универсальной микротвердости (HM) и твердости по восстановленному отпечатку (H_π) вдоль зон сварного соединения BM, HAZ и FZ



Рис. 5.44. Тесты по индентированию в зонах ВМ (а) и НАZ (б)

чием вышеупомянутых вторичных фаз и их высокой концентрацией в зоне термического влияния. Эти фазы имеют более положительный потенциал по сравнению с α-матрицей сплава. Таким образом, данные фазы выступают в роли катодов и ускоряют процесс растворения алюминия в близлежащей области. Согласно работе [44], область границы между вторичной фазой и α-алюминием имеет самый низкий Вольта-потенциал и подвергается сильной микрогальванической коррозии.

СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения образца с ПЭО-покрытием на сварном соединении сплава алюминия 1579 (рис. 5.46) получены с использованием SIGMA HD (Carl Zeiss Group, Германия), с помощью детекторов SE2 и BSE, при ускоряющем напряжении 10–20 кВ. Сформированный ПЭО-слой имеет развитую структуру, представленную микротрубками со средним внутренним диаметром (390 ± 80) нм (рис. 5.46а). Поперечное сечение (рис. 5.46б) отражает структуру самой верхней части ПЭО-покрытия.

Методы SVET и SIET были использованы для определения интенсивности электрохимического процесса на поверхности сварного соединения после ПЭО-обработки (рис. 5.45, 2а–2в). Во время выдержки в растворе NaCl (8 ч) для образца с ПЭО-покрытием активация процесса коррозии не была зафиксирована. Обработка образца методом ПЭО значительно снижает плотность тока, измеренную на поверхности материала, и сдвигает рН в более щелочной диапазон (рис. 5.45, 26, 2в). Следует отметить, что, согласно дан-



Рис. 5.45. Оптическое изображение (a), SVET (b) и SIET (b) 3D-карты исследуемой области сварного соединения, включая BM, HAZ и FZ, для образца без защитного слоя (1) и с ПЭО-покрытием (2). Карты SVET и SIET представлены после 8 ч выдержки образца в 3% растворе NaCl



Рис. 5.46. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ПЭО-покрытия, сформированного на сварном соединении сплава алюминия 1579. Изображения получены с использованием SIGMA HD

ным SVET/SIET, зона HAZ после ПЭО-обработки стала катодной (синяя область), что подтверждает результаты, представленные в разделе 5.2 [138]. Этот эффект, вероятно, связан с особенностями микроструктуры HAZ (или, как было указано в разделе 5.2.1, с дефектностью данной области), а именно с наличием большого количества вторичных фаз, способствующих образованию более плотного ПЭО-покрытия по сравнению с другими участками образца, где была зафиксирована низкая анодная активность (красная область). Полученный результат указывает на гетерогенность формируемого ПЭО-слоя, обусловленную влиянием микроструктуры сварного шва, а также подтверждает установленное ранее улучшение коррозионных свойств сварного соединения и особенно активной зоны HAZ после создания защитного покрытия.

Таким образом, микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG, сплава системы Al–Mg–Sc была изучена во взаимосвязи с исследованием локальной коррозионной активности. Установлено, что зона термического влияния более чувствительна к локальной коррозии по сравнению с зоной плавления и основным металлом. Более высокая электрохимическая активность зоны HAZ обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо вторичных фаз (например, (MnFe)Al₆), которые наряду с анодными фазами Mg₂Si и Mg₂Al₃ инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

В результате термического воздействия, реализуемого при TIG-сварке, частицы Mg_2Si , а также Mg_2Al_3 коалесцируют, в то время как железосодержащие фазы остаются неизменными, что существенно влияет на коррозионную стойкость зоны HAZ. Анализ микроструктуры сварного соединения показал, что концентрация фаз Mg_2Al_3 , Mg_2Si увеличилась в зоне HAZ и уменьшилась в BM и FZ. Объемная доля вторичных фаз составила 26 % в BM, 28 % в FZ и 38 % в HAZ. Результаты СЭМ и ЭДС-анализа выявили интенсивную межкристаллитную коррозию (вдоль границы зерен α -Al) в зоне HAZ, где была обнаружена высокая концентрация частиц (MnFe) Al_6 , Mg_2Si , Mg_2Al_3 .

Установлена более высокая микротвердость материала в зоне НАZ (930 МПа) по сравнению со значениями для ВМ (895 МПа) и FZ (810 МПа), что связано с высоким содержанием твердой фазы Mg,Si и твердых интерметаллических соединений (MnFe)Al₆.

Согласно методам SVET и SIET, уровень защитных свойств покрытия, полученного с помощью ПЭО-обработки на поверхности сварного соединения, повышается в области зоны термического влияния, что обусловлено влиянием микроструктуры, а именно распределением вторичных фаз в зоне HAZ. Результаты прецизионных исследований локальными сканирующими методами подтвердили вывод, что ПЭО-метод позволяет в целом улучшить антикоррозионные свойства сварного материала, снижая электрохимическую активность сварного соединения и препятствуя его коррозионному разрушению. Композиционное покрытие существенно повышает уровень коррозионной стойкости и длительность защиты сварного соединения сплава от разрушения в хлоридсодержащей среде.

Заключение

В монографии обобщены и осмыслены результаты многолетних экспериментальных исследований авторов и анализа обширного массива литературных данных по разработке эффективных способов защиты металлов и сплавов, в частности направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий на изделиях, используемых в авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике и имплантационной хирургии. В русле современных концепций изучения процессов гетерогенной коррозионной деградации материалов и покрытий основной акцент сделан на особенностях, возможностях и перспективах применения современных прецизионных методов исследования данного явления.

Резюмируя изложенное в книге, подведем основные итоги исследования.

 Установлены основные направления использования и развития локальных электрохимических методов, позволяющих детально изучить механизм и закономерности протекания коррозии на поверхности функциональных и конструкционных материалов. Доказан значительный вклад гетерогенной коррозии в процесс деградации магниевых и алюминиевых сплавов.

2. С применением локальных сканирующих электрохимических методов (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) авторами установлен, изучен и доказан механизм физико-химических процессов, обусловливающих электрохимическую активность функциональных материалов (на примере магниевых и алюминиевых сплавов) в различных агрессивных средах, во взаимосвязи с их гетерогенностью по составу, структуре и морфологии на микроуровне. Полученные представления о данном механизме позволили сформулировать закономерности развития коррозионных процессов на поверхности магниевых сплавов.

3. Обобщены термодинамические основы процесса коррозии магния и его сплавов. Взаимонезависимыми физико-химическими методами впервые установлена электрохимическая активность и коррозионное поведение на микроуровне магниевых сплавов, относящихся к системам: Mg–Mn–Ce (сплав MA8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав BMД10). Определен механизм развития коррозионной деградации сплавов, показано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение. Развитие процесса коррозии включает интенсивное растворение α-матрицы сплава вследствие наличия в структуре материала вторичных фаз и включений интерметаллидов, являющихся катодами, ускоряющими процесс деградации сплава. Локальными сканирующими методами в сочетании с традиционными методами анализа доказано снижение электрохимической активности магниевого сплава в результате формирования защитного покрытия с помощью плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и значительное повышение антикоррозионных и антифрикционных свойств поверхностного слоя путем дальнейшей его обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ).

4. Методами локальной электрохимической импедансной спектроскопии (LEIS), SVET и динамической микротвердометрии впервые изучена структура границы раздела ПЭО-покрытие / сплав. Установлено наличие под покрытием аморфизированного слоя сплава, электрическое сопротивление которого существенно выше, чем у объемных кристаллических слоев, а механические характеристики (микротвердость и модуль Юнга) имеют меньшие значения. Установлено, что ПЭО-слои, полученные в силикатно-фторидном электролите, в 5 раз тверже металла без покрытия. Анализ экспериментальных результатов, полученных методами LEIS и SVET, дает основания утверждать, что при образовании микродефекта на поверхности ПЭО-покрытия коррозионный процесс развивается преимущественно на границе раздела сплав магния / покрытие. Установлены особенности процесса коррозии, которые не могут быть выявлены оптической микроскопией. Уменьшение градиента потенциала между дефектным и неповрежденными участками поверхности при выдержке образца в коррозионно-активной среде обусловлено коррозионными процессами: в зоне дефекта, в порах ПЭО-слоя и на границе раздела металлическая подложка / покрытие.

5. Изложены фундаментальные основы изучения механизма локальной коррозии магния и его сплавов для нужд имплантационной хирургии. Впервые проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8, перспективного для использования в качестве биорезорбируемого материала, в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в 0,83% растворе NaCl. Методами SVET и SIET изучена электрохимическая активность материала. Установлены различия процесса коррозии на поверхности магниевого сплава в растворах MEM и 0,83% NaCl, обусловленные влиянием компонентов среды МЕМ и процесса метаболизма бактерий на уровень электрохимической активности материала. Выявлены особенности формирования, защитные свойства, гетерогенность по составу и структуре, морфология поверхностной пленки продуктов коррозии, а также специфика деградации материала в различных средах. Определены условия проведения коррозионных испытаний в жидкостях, имитирующих по ионному составу плазму крови человека, для установления процесса биодеградации материала на основе магния. Предложена модель механизма коррозии сплава магния МА8 в среде МЕМ, позволяющая выявить стадии эволюции коррозионной пленки. Образование слоя магнийзамещенного гидроксиапатита за счет синергетического действия ионов Ca²⁺, HPO₄²⁻, HCO₃⁻ и Mg²⁺ стабилизирует локальный pH MEM ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава.

6. Разработан способ формирования на магниевом сплаве MA8 биоактивного многофункционального пористого кальций-фосфатного ПЭО-покрытия, обладающего высокими барьерными свойствами. Установлен состав, морфологические и структурные особенности, защитные свойства и механизм деградации материала в среде MEM. В результате ПЭО-обработки модуль импеданса $|Z|_{f=0,1 \Gamma_{II}}$ увеличился с 5,5·10³ до 6,9·10³ Ом·см²; I_{C} снизился с 9,2·10⁻⁶ до 5,4·10⁻⁶ А/см² по сравнению с образцом без покрытия. ПЭО-обработка, проведенная в оптимальном режиме, снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия гидроксиапатита в составе покрытия. Для обеспечения контролируемой резорбции магниевого сплава предложен способ модификации ПЭО-покрытия с помощью электрофоретического осаждения УПТФЭ. Изучены морфология и защитные антикоррозионные свойства полученных композиционных слоев. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет улучшить защитные характеристики покрытия до значений: $|Z|_{f=0,1\Gamma_{II}} = 1,7\cdot10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $I_c = 7,6\cdot10^{-10} \text{ А/см}^2$.

7. В результате детального анализа электрохимического поведения сплава Mg-0,8Ca в физиологических средах (MEM, растворы NaCl) было установлено влияние состава, микроструктуры и неоднородности биорезорбируемого магниевого сплава на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне с помощью локальных электрохимических методов, гравиметрического анализа скорости коррозии, традиционных электрохимических испытаний и анализа химического состава поверхности материала. С использованием локального электрохимического in situ анализа и измерений методом сканирующей атомно-силовой микроскопии с зондом Кельвина было доказано анодное поведение фазы Мg_αCa. Эта вторичная фаза создает локальную микрогальваническую ячейку с α-матрицей, которая способствует растворению соединений Mg, Са на границах зерен (и внутри зерен α-Мg) в процессе коррозии. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую склонность к питтингообразованию и, следовательно, интенсивную коррозию сплава Mg-0,8Са. Авторами оптимизированы параметры применения локальных электрохимических методов для исследования поверхности биорезорбируемого материала в условиях in vitro. Установлено, что максимальная электрохимическая активность магниевого сплава проявляется на начальном этапе его выдержки в MEM (первые 12 мин), после чего происходят снижение и стабилизация коррозионного процесса, связанные с пассивацией материала. Определено влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности магний-кальциевого сплава, на скорость резорбции материала имплантата. Установлена скорость коррозии материала в двух средах и механизм его биорезорбции в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg-0,8Ca в среде MEM и растворе NaCl. Определены основные электрохимические и временные параметры эволюции поверхностной пленки, характеризующие стадию роста (первые 30 ч выдержки) и ее последующую деградацию.

8. Сформировано биоактивное покрытие на поверхности биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca и проведена детальная оценка уровня его защитных свойств при выдержке в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM). Формирование ПЭО-покрытия способствует двукратному снижению величины плотности тока коррозии и увеличению модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в сравнении с материалом без покрытия ($2,8\cdot10^{-6}$ A/cm² и $1,7\cdot10^4$ Om cm² против $9,5\cdot10^{-6}$ A/cm² и $8,1\cdot10^3$ Om cm² соответственно). Путем моделирования электрохимических импедансных спектров посредством эквивалентных электрических схем установлены морфологические изменения ПЭО-покрытия, кинетика деградации защитного слоя в процессе выдержки образца в MEM. На основе полученных данных определен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg–0,8Ca с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием в среде MEM. Установлено образование в порах и на поверхности ПЭО-покрытия защитного слоя гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между магний-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM. Посредством изучения взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных структур имплантационных материалов показана перспективность использования биоактивного покрытия в имплантационной хирургии.

9. Установлена взаимосвязь между морфологией, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD). Сравнением образцов без покрытия, с защитными кальций-фосфатным и композиционным покрытиями доказаны высокая коррозионная активность магния в 0,05 M растворе NaCl и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала. Использование аддитивной технологии для формирования магниевого имплантата не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия на поверхности DLD-магния. А композиционные слои, получаемые с использованием УПТФЭ на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала, характеризуются высокой адгезионной прочностью, что позволяет говорить о возможности реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями в хирургической практике.

10. Предложены рекомендации по формированию самозалечивающихся (self-healing) покрытий на базе метода ПЭО. Авторами разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного ингибиторсодержащего покрытия, обладающего функциями самозалечивания при его повреждении в агрессивной среде. С помощью методов SVET и SIET установлен уровень защитных свойств, стадийность, механизм деградации и самовосстановления покрытий. Процесс самозалечивания активируется усилением коррозии в месте нарушения целостности защитного слоя. Повышение pH, сопровождающее деградацию сплава магния, вызывает растворение введенного в состав покрытия ингибитора (8-оксихинолина), который вступает в реакцию комплексообразования, связывая ионы магния. Установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8НО обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия (снижение локальной плотности тока со 100 до 3,2 мкА/см²) и предотвращает интенсивную деградацию материала. Покрытие, содержащее 8HQ, проявляет улучшенные антикоррозионные свойства ($R_p = 420 \text{ кOm} \cdot \text{cm}^2$; $I_{c} = 86 \text{ нА/см}^{2}$) при выдержке в хлоридсодержащей среде по сравнению с образцами с базовым ПЭО-покрытием ($R_p = 60 \text{ кOm} \cdot \text{сm}^2$; $I_c = 810 \text{ нA/cm}^2$) и тем более без покрытия $(R_{\rm p} = 1.8 \text{ kOm} \cdot \text{cm}^2; I_{\rm c} = 53\ 000 \text{ HA/cm}^2).$

11. Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающий разрушение материала даже в случае механического повреждения или естественной деградации композиционного ингибиторсодержащего слоя в агрессивной среде, а следовательно, повышающий его надежность при эксплуатации. Способ заключается в формировании покрытия на базе метода ПЭО, с последующими стадиями импрегнации защитного слоя ингибитором коррозии 8HQ и обработки полимером (УПТФЭ и ПВДФ). Установлена взаимосвязь эффективности ингибитора с морфологическими особенностями сформированных покрытий. 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. Эффективность действия ингибитора в составе таких покрытий достигает 99 %.

12. Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором 8HQ придает покрытию на сплаве Mg антибактериальные свойства. Антибактериальная активность покрытий против метицил-

линрезистентного *Staphylococcus aureus* 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 повышает потенциал магниевых сплавов для применения в ортопедии благодаря снижению частоты инфекций, связанных с имплантатами.

13. Предложены способы формирования и изучения свойств так называемых гибридных покрытий. Авторами разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых имплантатов (на примере сплава MA8), а также усиления антикоррозионных свойств базовых покрытий и удержания ингибитора в порах ПЭО-слоя путем модификации его биодеградируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ). Представлены способы создания покрытия с помощью системы растворов ПКЛ в дихлорметане и ацетоне и определена оптимальная концентрация ПКЛ (6 масс.%) в растворах. 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 покрытия, обработанные в растворе дихлорметана, содержащем 6 масс.% ПКЛ и 15 г/л 8HQ. Оценена эффективность действия ингибитора в составе гибридных покрытий – от 80,1 % до 83,9 %.

14. Одним из важнейших аспектов своих исследований авторы считают разработку способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа: в результате импрегнации базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой и ПКЛ. Для систем покрытий, содержащих ингибитор коррозии – стеариновую кислоту, были установлены тренды изменения локальных параметров, характерные для реализации функции активной защиты от коррозии. Определен вклад стеариновой кислоты в процесс самозалечивания сформированного покрытия. Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 99,3 %. Результаты свидетельствуют о перспективности применения гибридных покрытий, содержащих биодеградируемый полимерный материал и безвредный для человека ингибитор коррозии, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния с целью его последующего применения в медицинской практике.

15. В процессе изучения на микроуровне механизма локального коррозионного поведения образцов с покрытиями этого типа методами SVET/SIET в условиях *in vitro* разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH в области искусственно созданного дефекта. Съемка проводится в точке непосредственно над поверхностью сплава для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии.

16. Впервые изучены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии в растворе 0,5 M NaCl сварного соединения сплава алюминия 1579, используемого в самолетостроении. Определены причины и особенности развития процесса коррозии по границе сварного шва. Установлена взаимосвязь состава сварного соединения с локальной электрохимической активностью. Интенсивное растворение магния, легирующего элемента сплава 1579 (6,78 масс.%), сдвигая общий pH раствора в щелочной диапазон, повышает коррозионную активность сплава. На основе анализа изменения суммы общего анодного и катодного токов, а также распределения локального pH сделан вывод о необходимости формирования покрытия, защищающего материал со сварным соединением от коррозии. 17. Разработаны способы формирования защитного покрытия на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности границы сварного шва. Установлено, что ПЭО-покрытие уменьшает интенсивность коррозии исследуемого образца. Максимальная разница плотности тока между анодной и катодной областями для образца, обработанного методом ПЭО, уменьшилась более чем на порядок по сравнению со сплавом без покрытия – с 400 мкА/см² до 18 мкА/см². Предложен перспективный метод модификации ПЭО-слоя на сварном алюминиевом сплаве с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). С помощью локальных и традиционных электрохимических методов установлен высокий уровень антикоррозионной защиты образцов в результате обработки ПЭО-покрытия полимером.

18. Установлена взаимосвязь микроструктуры сварного соединения сплава системы Al–Mg–Sc с локальной коррозионной активностью. Авторами сделан вывод, что зона термического влияния (HAZ) более чувствительна к локальной коррозии, чем зона плавления (FZ) и основной металл (BM). Изучены структурные особенности сварного соединения, обеспечивающие высокую электрохимическую активность и бо́льшую микротвердость зоны HAZ по сравнению с основным металлом и зоной плавления. Интенсивная межкристаллитная коррозия (вдоль границы зерен α -Al), реализуемая в зоне HAZ, обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо, вторичных фаз (например, (MnFe)Al₆), которые наряду с анодными фазами Mg₂Si и Mg₂Al₃ инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

Авторы надеются, что представленные в книге результаты внесут вклад в решение фундаментальных и прикладных задач физической химии, электрохимии и материаловедения, включая развитие современных представлений о механизме и закономерностях гетерогенной коррозии металлов и сплавов с помощью современных локальных электрохимических методов, в дальнейшее развитие принципов направленного формирования поверхностных слоев, значительно повышающих устойчивость металлов и сплавов при воздействии различных агрессивных сред и придающих материалу новые функциональные свойства. Представленная работа нацелена на решение приоритетной задачи в рамках Стратегии научно-технического развития Российской Федерации – получить научные и научно-технические результаты в области разработки новых материалов и методов, увеличивающих эффективность использования обрабатываемых изделий и перспективных для применения в различных отраслях промышленности.

Список литературы

- 1. Kainer K.U. (ed.) Magnesium alloys and technology. DGM, 2003. 285 p.
- Aghion E., Bronfin B. Magnesium alloys development towards the 21st century // Materials Science Forum. Trans Tech Publ, 2000. Vol. 350. P. 19–28.
- 3. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. 5 ed. 2017. 525 p.
- Pardo A., Merino M.C., Coy A.E., Arrabal R., Viejo F., Matykina E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, № 3. P. 823–834.
- Walton C.A., Martin H.J., Horstemeyer M.F., Whittington W.R., Horstemeyer C.J., Wang P.T. Corrosion stress relaxation and tensile strength effects in an extruded AZ31 magnesium alloy // Corrosion Science. 2014. Vol. 80. P. 503–510.
- Feliu S., Maffiotte C., Galván J.C., Barranco V. Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, № 5. P. 1865–1872.
- Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2005. Vol. 7, № 7. P. 563–586.
- Makar G.L., Kruger J., Sieradzki K. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys // Corrosion Science. 1993. Vol. 34, № 8. P. 1311–1323, 1325–1342.
- 9. Song G.L. (ed.) Corrosion of magnesium alloys. 1st ed. Elsevier, 2011. 640 p.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. Vol. 45, № 6. P. 3104–3109.
- Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials. 2006. Vol. 27, № 9. P. 1728–1734.
- Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1680–1692.
- Li Z., Song G.L., Song S. Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 115. P. 56–65.
- Kraus T., Fischerauer S.F., Hänzi A.C., Uggowitzer P.J., Löffler J.F., Weinberg A.M. Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 3. P. 1230–1238.
- Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys A review // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 7. P. 2442–2455.
- 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.
- Atrens A., Johnston S., Shi Z., Dargusch M.S. Viewpoint Understanding Mg corrosion in the body for biodegradable medical implants // Scripta Materialia. 2018. Vol. 154. P. 92–100.
- Bettles C.J., Forwood C.T., St. John D.H., Frost M.T., Jones D.S., Qian M., Song G.L., Griffiths J.R., Nie J.F. AMC-SC1: An elevated temperature magnesium alloy suitable for precision sand casting of powertrain components // TMS Annual Meeting. 2003. P. 223–226.
- Alvarez R.B., Martin H.J., Horstemeyer M.F., Chandler M.Q., Williams N., Wang P.T., Ruiz A. Corrosion relationships as a function of time and surface roughness on a structural AE44 magnesium alloy // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 5. P. 1635–1648.
- Gándara M.J.F. Recent growing demand for magnesium in the automotive industry // Materiali in Tehnologije. 2011. Vol. 45, № 6. P. 633–637.
- Song G., Atrens A. Understanding magnesium corrosion–A framework for improved alloy performance // Advanced Engineering Materials. 2003. Vol. 5, № 12. P. 837–858.
- Song G., Atrens A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions // Advanced Engineering Materials. 2007. Vol. 9, № 3. P. 177–183.

- Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Koumoulos E.P., Charitidis C.A., Kordas G. Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic-inorganic film including containers // Corrosion Science. 2012. Vol. 65. P. 481–493.
- 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.
- Shi Z., Song G., Atrens A. Corrosion resistance of anodised single-phase Mg alloys // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201, № 1–2. P. 492–503.
- 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, № 6. P. 511–533.
- Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys A critical review // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 336, № 1–2. P. 88–113.
- Skar J.I., Albright D. Emerging trends in corrosion protection of magnesium die-castings // Essential Readings in Magnesium Technology. Springer Intern. Publ., 2002. P. 585–591.
- Pommiers S., Frayret J.Ô., Castetbon A., Potin-Gautier M. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys // Corrosion Science. 2014. Vol. 84. P. 135–146.
- Chen Y., Zhao S., Chen M., Zhang W., Mao J., Zhao Y., Maitz M.F., Huang N., Wan G. Sandwiched polydopamine (PDA) layer for titanium dioxide (TiO₂) coating on magnesium to enhance corrosion protection // Corrosion Science. 2015. Vol. 96. P. 67–73.
- Jin W., Wu G., Feng H., Wang W., Zhang X., Chu P.K. Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of rare-earth WE43 magnesium alloy by neodymium self-ion implantation // Corrosion Science. 2015. Vol. 94. P. 142–155.
- Hu J., Zeng D., Zhang Z., Shi T., Song G.L., Guo X. 2-Hydroxy-4-methoxy-acetophenone as an environmentfriendly corrosion inhibitor for AZ91D magnesium alloy // Corrosion Science. 2013. Vol. 74. P. 35–43.
- 33. BIOTRONIK [Electronic resource]. URL: https://www.biotronik.com/en-de (accessed 12.03.2020).
- 34. Di Mario C., Griffiths H., Goktekin O., Peeters N., Verbist J., Bosiers M., Deloose K., Heublein B., Rohde R., et al. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent // Journal of Interventional Cardiology. 2004. Vol. 17, № 6. P. 391–395.
- Moreto J.A., Marino C.E.B., Bose Filho W.W., Rocha L.A., Fernandes J.C.S. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication // Corrosion Science. 2014. Vol. 84. P. 30–41.
- 36. Grilli R., Baker M.A., Castle J.E., Dunn B., Watts J.F. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 9. P. 2855–2866.
- Metikoš-Huković M., Babić R., Grubač Z., Brinć S. Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing compounds // Journal of Applied Electrochemistry. 1994. Vol. 24, № 8. P. 772–778.
- Akid R., Gobara M., Wang H. Hybrid sol-gel/conducting polymer coatings: self-healing coatings for the corrosion protection of aerospace alloys // Self-healing properties of new surface treatments / ed. Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F. Maney Publ., 2011. P. 119–133.
- Lv J., Hongyun L., Liang T. Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM, EWF, XPS and EIS techniques // Materials Research Bulletin. 2016. Vol. 83. P. 148–154.
- 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, № 6. P. 1697–1701.
- 41. 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, № 2011. P. 98–101.
- Williams G., McMurray H.N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, № 27. P. 7824–7833.
- Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, № 6. P. 1744–1752.
- 44. Coy A.E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 12. P. 3896–3906.
- 45. Shi Z., Liu M., Atrens A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 2. P. 579–588.

- Qu Q., Wang L., Li L., He Y., Yang M., Ding Z. Effect of the fungus, Aspergillus niger, on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in artificial seawater // Corrosion Science. 2015. Vol. 98. P. 249–259.
- Zander D., Schnatterer C. The influence of manufacturing processes on the microstructure and corrosion of the AZ91D magnesium alloy evaluated using a computational image analysis // Corrosion Science. 2015. Vol. 98. P. 291–303.
- 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, № 11. P. 3738–3749.
- 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.
- Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2009. Vol. 87, № 3. P. 122–135.
- Teh T.H., Berkani A., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium // Corrosion Science. 2003. Vol. 45, № 12. P. 2757–2768.
- 52. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. The application of plasma electrolytic oxidation (PEO) to the production of corrosion resistant coatings on magnesium alloys: A review // Corrosion and Materials. 2013. Vol. 38, № 1. P. 54–65.
- Hussein R.O., Northwood D.O., Su J.F., Nie X. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 215. P. 421–430.
- 54. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 10. P. 2483–2492.
- 55. Cai Q., Wang L., Wei B., Liu Q. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200, № 12–13. P. 3727–3733.
- Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 541. P. 41–48.
- 57. Lv G.H., Chen H., Li L., Niu E.W., Pang H., Zou B., Yang S.Z. Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy // Current Applied Physics. North-Holland, 2009. Vol. 9, № 1. P. 126–130.
- Verdier S., Boinet M., Maximovitch S., Dalard F. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, № 6. P. 1429–1444.
- Yoo B., Shin K.R., Hwang D.Y., Lee D.H., Shin D.H. Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256, № 22. P. 6667–6672.
- 60. Guo H.F., An M.Z., Huo H.B., Xu S., Wu L.J. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions // Applied Surface Science. 2006. Vol. 252, № 22. P. 7911–7916.
- 61. Guo H., An M. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation // Thin Solid Films. 2006. Vol. 500, № 1–2. P. 186–189.
- Ghasemi A., Raja V.S., Blawert C., Dietzel W., Kainer K.U. Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3513–3518.
- 63. Zeng L., Yang S., Zhang W., Guo Y., Yan C. Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, № 9. P. 3376–3383.
- 64. Wang Y.Q., Zheng M.Y., Wu K. Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance // Materials Letters. 2005. Vol. 59, № 14–15. P. 1727–1731.
- 65. Cao F.H., Cao J.L., Zhang Z., Zhang J.Q., Cao C.N. Plasma electrolytic oxidation of AZ91D magnesium alloy with different additives and its corrosion behavior // Materials and Corrosion. 2007. Vol. 58, № 9. P. 696–703.
- 66. Luo H., Cai Q., Wei B., Yu B., He J., Li D. Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO₂-containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 474, № 1–2. P. 551–556.

- 67. Yao Z., Gao H., Jiang Z., Wang F. Structure and properties of ZrO₂ ceramic coatings on AZ91D Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // Journal of the American Ceramic Society. 2008. Vol. 91, № 2. P. 555–558.
- Wu D., Liu X., Lu K., Zhang Y., Wang H. Influence of C₃H₈O₃ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255, № 16. P. 7115–7120.
- 69. Guo H.F., An M.Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance // Applied Surface Science. 2005. Vol. 246, № 1–3. P. 229–238.
- Guo H., An M., Xu S., Huo H. Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy // Thin Solid Films. 2005. Vol. 485, № 1–2. P. 53–58.
- Su P., Wu X., Guo Y., Jiang Z. Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 475, № 1–2. P. 773–777.
- Liang J., Hu L., Hao J. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253, № 10. P. 4490–4496.
- 73. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 206, № 7. P. 1990–1997.
- 74. Zhang P., Nie X., Hu H., Liu Y. TEM analysis and tribological properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a magnesium engine AJ62 alloy // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, № 5. P. 1508–1514.
- 75. Tang H., Sun Q., Xin T., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of Co(CH₃COO)₂ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // Current Applied Physics. 2012. Vol. 12, № 1. P. 284–290.
- Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol // Materials and Corrosion. 2009. Vol. 60, № 11. P. 865–870.
- 77. Duan H., Yan C., Wang F. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, № 15. P. 5002–5009.
- Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 90–93.
- Jin F., Chu P.K., Xu G., Zhao J., Tang D., Tong H. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 435–436. P. 123–126.
- Bala Srinivasan P., Liang J., Balajeee R.G., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256, № 12. P. 3928–3935.
- Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S. Composite protective coatings on nitinol surface // Materials and Manufacturing Processes. 2008. Vol. 23, № 8. P. 879–883.
- Jönsson M., Persson D. The influence of the microstructure on the atmospheric corrosion behaviour of magnesium alloys AZ91D and AM50 // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 3. P. 1077–1085.
- Zeng R.C., Zhang F., Lan Z.D., Cui H.Z., Han E.H. Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium-aluminium alloys // Corrosion Science. 2014. Vol. 88. P. 452–459.
- Ivanou D.K., Starykevich M., Lisenkov A.D., Zheludkevich M.L., Xue H.B., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating // Corrosion Science. 2013. Vol. 73. P. 300–308.
- Lohrengel M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // Materials Science and Engineering R. 1993. Vol. 11, № 6. P. 243–294.
- Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 58–66.
- 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.

- 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.
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 122, № 2–3. P. 73–93.
- 90. FUNCOAT [Electronic resource]. URL: https://hzg.de/ms/funcoat/ (accessed: 12.03.2020).
- 91. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Kovryanov A.N., Scorobogatova T.M., Gordienko P.S. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 123, № 1. P. 24–28.
- 92. 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, № 1–3. P. 146–151.
- 93. 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, № 14. P. 2316–2322.
- 94. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Skorobogatova T.M., Gordienko P.S. Properties of coatings formed on titanium by microarc oxidation in hypophosphite-aluminate electrolytes // Russian Journal of Electrochemistry. 1998. Vol. 34, № 9. P. 940–945.
- 95. Gnedenkov S., Sinebryukhov S. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloys // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16, № 4. P. 387–405.
- Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206, № 22. P. 4692–4703.
- Kurze P., Banerjee D., Kletke H.-J. Pat. US 5385662A. Method of producing oxide ceramic layers on barrier layer-forming metals and articles produced by the method. 1992.
- 98. Kurze P., Kletke H.-J. Pat. US 5487825A. Method of producing articles of aluminum, magnesium or titanium with an oxide ceramic layer filled with fluorine polymers. 1996. № 5.
- Ardelean H., Frateur I., Zanna S., Atrens A., Marcus P. Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 12. P. 3030–3038.
- 100. Ma Y., Nie X., Northwood D.O., Hu H. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection // Thin Solid Films. 2006. Vol. 494, № 1–2. P. 296–301.
- 101. Heimreid K. Pat. US 4978342. Exudate-absorptive, adhesive-backed dermal patch for use while collecting a blood sample. 1990.
- 102. Friedrich H.E., Mordike B.L. Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications. Springer Berlin Heidelberg, 2006. 677 p.
- 103. Habermann C.E., Garrett D.S. Pat. US 4668347. Anticorrosive coated rectifier metals and their alloys. 1987.
- Umehara H., Terauchi S., Takaya M. Structure and corrosion behavior of conversion coatings on magnesium alloys // Materials Science Forum. Trans Tech Publ., 2000. Vol. 350–351. P. 273–282.
- 105. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5470664. Hard anodic coating for magnesium alloys // Metal Finishing. 1996. Vol. 94, № 9. P. 101.
- Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5264113. Two-step electrochemical process for coating magnesium alloys. 1991.
- 107. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5266412. Coated magnesium alloys. 1992.
- Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5240589. Two-step chemical/electrochemical process for coating magnesium alloys. 1992.
- 109. Schenkel J.L. Pat. US 6495267B1. Anodized magnesium or magnesium alloy piston and method for manufacturing the same. 2002.
- Lavrushin G.A., Gnedenkov S.V., Gordienko P.S., Sinebryukhov S.L. Cyclic strength of titanium alloys, anodized under micro-arc conditions, in sea water // Protection of Metals. 2002. Vol. 38, № 4. P. 363–365.
- 111. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscale composite layer-electrolyte interface // Protection of Metals. 2007. Vol. 43, № 7. P. 667–673.
- 112. Arrabal R., Mingo B., Pardo A., Matykina E., Mohedano M., Merino M.C., Rivas A., Maroto A. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91 // Corrosion Science. 2015. Vol. 97. P. 38–48.

- 113. Wu X., Su P., Jiang Z., Meng S. Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, № 3. P. 808–812.
- 114. Madhan Kumar A., Hwan Kwon S., Chul Jung H., Park Y.H., Kim H.J., Shin K.S. Fabrication and electrochemical corrosion behavior of PEO coatings on strip-cast AZ31Mg alloy in 3.5% NaCl Solution // Industrial & Engineering Chemistry Research. American Chemical Society, 2014. Vol. 53, № 23. P. 9703–9713.
- 115. Li Z., Yuan Y., Sun P., Jing X. Ceramic coatings of LA141 alloy formed by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. Vol. 3, № 9. P. 3682–3690.
- 116. Chen M., Ma Y., Hao Y. Local arc discharge mechanism and requirements of power supply in micro-arc oxidation of magnesium alloy // Frontiers of Mechanical Engineering in China. 2010. Vol. 5, № 1. P. 98–105.
- 117. Gao Y., Yerokhin A., Parfenov E., Matthews A. Application of voltage pulse transient analysis during plasma electrolytic oxidation for assessment of characteristics and corrosion behaviour of Ca- and P-containing coatings on magnesium // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 149. P. 218–230.
- Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes // Corrosion Science. 2014. Vol. 88. P. 254–262.
- 119. B P C., Rao P. Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061 Aluminum-15%(v) SiC(P) composite – Green approach // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 168. P. 337–345.
- Wang S., Gu Y., Geng Y., Liang J., Zhao J., Kang J. Investigating local corrosion behavior and mechanism of MAO coated 7075 aluminum alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 826. P. 153976.
- 121. Khan M.F., Kumar A.M., Ul-Hamid A., Al-Hems L.M. Achieving non-adsorptive anodized film on Al-2024 alloy: Surface and electrochemical corrosion investigation // Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 15. P. 78–88.
- 122. Hariprasad S., Varma A., Saikiran A., Arun S., Parfenov E.V., Rameshbabu N. Influence of pulse frequency on the morphological and corrosion characteristics of the plasma electrolytic oxidized ZM21 magnesium alloy // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 39. P. 1456–1464.
- 123. Mena-Morcillo E., Veleva L. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 3. P. 667–675.
- 124. Zai W., Zhang X., Su Y., Man H.C., Li G., Lian J. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 397. P. 125919.
- 125. Yan M., Gelling V.J., Hinderliter B.R., Battocchi D., Tallman D.E., Bierwagen G.P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 8. P. 2636–2642.
- Isaacs H.S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique // Corrosion Science. 1988. Vol. 28, No 6. P. 547–558.
- 127. Krawiec H., Vignal V., Oltra R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions // Electrochemistry Communications. 2004. Vol. 6, № 7. P. 655–660.
- 128. Penney D.J., Sullivan J.H., Worsley D.A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn–Al alloy galvanising coatings // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, № 3. P. 1321–1339.
- Little B., Wagner P., Ray R. New experimental techniques in the study of MIC // Proceedings of Corrosion/97 Research Topical Symposia, New Orleans, Mar., 1997. 1997. P. 31–51.
- Uchida H., Yamashita M., Inoue S., Koterazawa K. In-situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique // Materials Science and Engineering A. 2001. Vol. 319–321. P. 496–500.
- 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.
- 132. 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, № 19. P. 5401–5406.
- Kirkland N.T., Williams G., Birbilis N. Observations of the galvanostatic dissolution of pure magnesium // Corrosion Science. 2012. Vol. 65. P. 5–9.
- 134. Alvarez-Pampliega A., Lamaka S.V., Taryba M.G., Madani M., De Strycker J., Tourwé E., Ferreira M.G.S., Terryn H. Cut-edge corrosion study on painted aluminum rich metallic coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 61. P. 107–117.

- 135. Raps D., Hack T., Wehr J., Zheludkevich M.L., Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Nuyken O. Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024 // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 5. P. 1012–1021.
- 136. Simões A.M., Bastos A.C., Ferreira M.G., González-García Y., González S., Souto R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, № 2. P. 726–739.
- 137. 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. Pt 1: Specificity of development // Materials. Multidisciplinary Digital Publ. Inst., 2018. Vol. 11, № 10. P. 2053.
- 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. Pt 2: Coating protection // Materials. Multidisciplinary Digital Publ. Inst., 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177.
- 139. Tang X., Cheng Y.F. Micro-electrochemical characterization of the effect of applied stress on local anodic dissolution behavior of pipeline steel under near-neutral pH condition // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. P. 1499–1505.
- Montemor M.F., Trabelsi W., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Bastos A.C., Ferreira M.G.S. The synergistic combination of bis-silane and CeO₂·ZrO₂ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53. P. 5913–5922.
- 141. Jaffe L.F., Nuccitelli R. An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents // Journal of Cell Biology. 1974. Vol. 63, № 2. P. 614–628.
- 142. Sekine I., Suzuki T., Yuasa M., Handa K., Takaoka K., Silao L. Evaluation of deterioration of organic coated steels in CO₂ absorption process by electrochemical measurement methods // Progress in Organic Coatings. 1997. Vol. 31, № 1–2. P. 185–191.
- 143. Bates S.J., Gosden S.R., Sargeant D.A. Design and development of scanning reference electrode technique for investigation of pitting corrosion in FV 448 gas turbine disc steel // Materials Science and Technology (United Kingdom). 1989. Vol. 5, № 4. P. 356–361.
- 144. Evans U.R. Researches into the electrochemical character of corrosion // The Journal of the Iron and Steel Institute. 1940. Vol. 141. P. 219–224.
- 145. Ivanou D.K., Yasakau K.A., Kallip S., Lisenkov A.D., Starykevich M., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active corrosion protection coating for a ZE41 magnesium alloy created by combining PEO and sol-gel techniques // RSC Advances. 2016. Vol. 6, № 15. P. 12553–12560.
- 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.
- 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. 2021. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.027
- Tallman D.E., He J., Gelling V.J., Bierwagen G.P., Wallace G.G. Scanning vibrating electrode studies of electroactive conducting polymers on active metals. 2003. P. 228–253.
- 149. Deshpande K.B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 9. P. 2819–2826.
- 150. Гнеденков А.С. Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов: дис. ... д-ра хим. наук. 2021. Владивосток, Институт химии ДВО РАН.
- Snihirova D., Taryba M., Lamaka S. V., Montemor M.F. Corrosion inhibition synergies on a model Al-Cu-Mg sample studied by localized scanning electrochemical techniques // Corrosion Science. 2016. Vol. 112. P. 408–417.
- 152. Bouali A.C., Bastos A.C., Lamaka S.V., Serdechnova M., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Evaporation of electrolyte during SVET measurements: The scale of the problem and the solutions // Electroanalysis. 2019. Vol. 31, № 11. P. 2290–2298.
- 153. Montemor M.F., Snihirova D.V., Taryba M.G., Lamaka S.V., Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Kordas G.C., Tedim J., Kuznetsova A., et al. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 60. P. 31–40.
- Nazarov V.A., Taryba M.G., Zdrachek E.A., Andronchyk K.A., Egorov V.V., Lamaka S.V. Sodium- and chloride-selective microelectrodes optimized for corrosion studies // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. Vol. 706. P. 13–24.

- Taryba M.G., Lamaka S.V. Plasticizer-free solid-contact pH-selective microelectrode for visualization of local corrosion // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. Vol. 725. P. 32–38.
- 156. Scott Lillard R. Scanning Electrode Techniques for investigating near-surface solution current densities // Analytical methods in corrosion science and engineering / ed. Marcus P., Mansfeld F. CRC Press, Boca Raton, 2005. P. 571–604.
- 157. 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, № 12. P. 4475–4488.
- 158. Kochian L. V., Shaff J.E., Kühtreiber W.M., Jaffe L.F., Lucas W.J. Use of an extracellular, ion-selective, vibrating microelectrode system for the quantification of K⁺, H⁺, and Ca²⁺ fluxes in maize roots and maize suspension cells // Planta. Springer-Verlag, 1992. Vol. 188, № 4. P. 601–610.
- 159. Walker J.L. Ion specific liquid ion exchanger microelectrodes // Analytical Chemistry. 1971. Vol. 43, № 3. P. 89A-93A.
- 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.
- 161. Lamaka S.V., Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Monitoring local spatial distribution of Mg²⁺, pH and ionic currents // Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10, № 2. P. 259–262.
- 162. Zhao M., Li J., He G., Xie H., Fu Y. An investigation of the effect of a magnetic field on the phosphate conversion coating formed on magnesium alloy // Applied Surface Science. 2013. Vol. 282. P. 499–505.
- 163. 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, № 1. P. 131–141.
- Dolgikh O., Demeter A., Lamaka S.V., Taryba M., Bastos A.C., Quevedo M.C., Deconinck J. Simulation of the role of vibration on Scanning Vibrating Electrode Technique measurements close to a disc in plane // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 203. P. 379–387.
- 165. Lamaka S.V., Taryba M., Montemor M.F., Isaacs H.S., Ferreira M.G.S. Quasi-simultaneous measurements of ionic currents by vibrating probe and pH distribution by ion-selective microelectrode // Electrochemistry Communications. 2011. Vol. 13, № 1. P. 20–23.
- 166. Lamaka S.V., Gonzalez J., Mei D., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L. Local pH and its evolution near Mg alloy surfaces exposed to simulated body fluids // Advanced Materials Interfaces. 2018. Vol. 5, № 18. P. 1800169.
- 167. 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, № 11. P. 3011–3022.
- Córdoba L.C., Marques A., Taryba M., Coradin T., Montemor F. Hybrid coatings with collagen and chitosan for improved bioactivity of Mg alloys // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 341. P. 103–113.
- 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.
- 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.
- 171. McMurray H.N., Williams D., Worsley D.A. Artifacts induced by large-amplitude probe vibrations in localized corrosion measured by SVET // Journal of The Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, № 12. P. B567.
- 172. Worsley D.A., McMurray H.N., Sullivan J.H., Williams I.P. Quantitative assessment of localized corrosion occurring on galvanized steel samples using the Scanning Vibrating Electrode Technique // Corrosion. 2004. Vol. 60, № 5. P. 437–447.
- 173. Souto R.M., González-García Y., Bastos A.C., Simões A.M. Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, № 12. P. 4568–4580.
- 174. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications. 2018. 528 p.
- 175. Isaacs H.S., Kendig M.W. Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique // Corrosion. 1980. Vol. 36, № 6. P. 269–274.
- 176. Lillard R.S., Moran P.J., Isaacs H.S. A novel method for generating quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society. 1992. Vol. 139, № 4. P. 1007–1012.

- 177. Zou F., Thierry D., Isaacs H.S. A high-resolution probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements // Journal of The Electrochemical Society. 1997. Vol. 144, № 6. P. 1957–1965.
- Annergren I., Thierry D., Zou F. Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels // Journal of The Electrochemical Society. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1208–1215.
- 179. Annergren I., Zou F., Thierry D. Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth // Electrochimica Acta. 1999. Vol. 44, № 24. P. 4383–4393.
- Zou F., Thierry D. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings // Electrochimica Acta. 1997. Vol. 42, № 20–22. P. 3293–3301.
- 181. Zhong C., Tang X., Cheng Y.F. Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, № 14. P. 4740–4747.
- 182. Dong C.F., Fu A.Q., Li X.G., Cheng Y.F. Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 54, № 2. P. 628–633.
- 183. Jorcin J.-B., Aragon E., Merlatti C., Pébère N. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach // Corrosion Science. 2006. Vol. 48, № 7. P. 1779–1790.
- 184. Philippe L.V.S., Walter G.W., Lyon S.B. Investigating localized degradation of organic coatings // Journal of The Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, № 4. P. B111.
- 185. Dong C.F., Sheng H., An Y.H., Li X.G., Xiao K., Cheng Y.F. Corrosion of 7A04 aluminum alloy under defected epoxy coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy // Progress in Organic Coatings. 2010. Vol. 67, № 3. P. 269–273.
- 186. Huang V.M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pébère N., Tribollet B. The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode // Journal of The Electrochemical Society. 2007. Vol. 154, № 2. P. C81.
- 187. Huang V.M.-W., Vivier V., Frateur I., Orazem M.E., Tribollet B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior // Journal of The Electrochemical Society. 2007. Vol. 154, № 2. P. C89.
- Huang V.M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pébère N., Tribollet B. The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions // Journal of The Electrochemical Society. 2007. Vol. 154, № 2. P. C99.
- 189. Frateur I., Huang V.M., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V. Experimental issues associated with measurement of local electrochemical impedance // Journal of The Electrochemical Society. 2007. Vol. 154, № 12. P. C719.
- Frateur I., Huang V.M.-W., Orazem M.E., Pébère N., Tribollet B., Vivier V. Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, № 25. P. 7386–7395.
- 191. Ott B., Boerio-Goates J. Chemical thermodynamics: Advanced applications. Elsevier, 2000. 260 p.
- Perrault G.G. Magnesium // Encyclopedia of electrochemistry of the elements / ed. Bard A.J. N.-Y.: Marcel Dekker, 1978. P. 263–319.
- 193. Wall F. Chemical thermodynamics : a course of study. 2. ed. San Francisco; London: Freeman W.H. & Comp., 1965. 460 p.
- 194. Weast R.C. Handbook of chemistry and physics. Section F. / ed. Weast R.C. CRC Press, 1976. 2390 p.
- 195. Alves H., Koster U., Aghion E., Eliezer D. Environmental behavior of magnesium and magnesium alloysd // Materials Technology. 2001. Vol. 16, № 2. P. 110–126.
- 196. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nisancioglu K. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium // Corrosion Science. 1997. Vol. 39, № 8. P. 1397–1414.
- 197. Perrault G.G. The potential-pH diagram of the magnesium-water system // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1974. Vol. 51, № 1. P. 107–119.
- 198. Song G., Atrens A., Stjohn D., Nairn J., Li Y. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl // Corrosion Science. 1997. Vol. 39, № 5. P. 855–875.
- 199. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd ed. Houston, Texas: National Assoc. of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
- Avedesian M.M., Baker H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys / ed. Avedesian M.M., Baker H. S.I.: ASM International, 1999. 322 p.
- 201. Song G., Atrens A., St. John D., Wu X., Nairn J. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions // Corrosion Science. 1997. Vol. 39, № 10–11. P. 1981–2004.
- Ferrando W.A. Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites // Journal Engineering Materials. 1989. Vol. 11. P. 299–313.

- Makar G.L., Kruger J. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys // Journal of The Electrochemical Society. 1990. Vol. 137, № 2. P. 414–421.
- Froats A., Aune T.K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J. Corrosion of Mg and Mg alloys // Metals Handbook. Vol. 13. Corrosion. 9th ed. ASM International, 1987. P. 740–754.
- 205. Song G.-L., Cao C.-N., Lin H.-C. A kinetic model for the potential oscillation phenomenon of mild steel in conc. H,SO₄ // Corrosion Science. 1994. Vol. 36, № 9. P. 1491–1497.
- Song G., Cao C.-N., Chen S.-H. A study on transition of iron from active into passive state // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, № 2. P. 323–339.
- 207. Fuggle J.C., Watson L.M., Fabian D.J., Affrossman S. X-ray photoelectron studies of the reaction of clean metals (Mg, Al, Cr, Mn) with oxygen and water vapour // Surface Science. 1975. Vol. 49, № 1. P. 61–76.
- 208. Peng X.D., Barteau M.A. Characterization of oxide layers on Mg(0001) and comparison of H₂O adsorption on surface and bulk oxides // Surface Science. 1990. Vol. 233, № 3. P. 283–292.
- 209. Splinter S.J., McIntyre N.S., Lennard W.N., Griffiths K., Palumbo G. An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature // Surface Science. 1993. Vol. 292, № 1–2. P. 130–144.
- Splinter S.J., McIntyre N. The initial interaction of water vapour with Mg–Al alloy surfaces at room temperature // Surface Science. 1994. Vol. 314, № 2. P. 157–171.
- Bradford P., Case B., Dearnaley G., Turner J., Woolsey I. Ion beam analysis of corrosion films on a high magnesium alloy (Magnox Al 80) // Corrosion Science. 1976. Vol. 16, № 10. P. 747–766.
- Baliga C.B., Tsakiospolous P. Design of Mg alloys with improved corrosion properties // Magnesium alloys and their applications: Conference proceedings. Garmich Partenkirchen, 1992. P. 119–126.
- Fournier V., Marcus P., Olefjord I. Oxidation of magnesium // Surface and Interface Analysis. 2002. Vol. 34, № 1. P. 494–497.
- Song G., Atrens A., Wu X., Zhang B. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride // Corrosion Science. 1998. Vol. 40, № 10. P. 1769–1791.
- 215. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, № 5. P. 1292–1305.
- 216. Liu M., Zanna S., Ardelean H., Frateur I., Schmutz P., Song G., Atrens A., Marcus P. A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂ // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 5. P. 1115–1127.
- Mcintyre N.S., Chen C. Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions // Corrosion Science. 1998. Vol. 40, № 10. P. 1697–1709.
- 218. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nis ancioĞlu K. Morphology and structure of oxide films formed on magnesium by exposure to air and water // Journal of The Electrochemical Society. 1995. Vol. 142, № 10. P. 3320–3322.
- Vermilyea D.A., Kirk C.F. Studies of inhibition of magnesium corrosion // Journal of The Electrochemical Society. 1969. Vol. 116, № 11. P. 1487.
- Pilling N.B., Bedworth R.E. The oxidation of metals at high temperatures // Journal of the Institute of Metals. 1923. Vol. 29. P. 529–582.
- Shaw A. Corrosion of magnesium and magnesium-base alloys // ASM Handbook / ed. Cramer S.D., Covino B.S. ASM International, 2003. P. 692–696.
- 222. Yao H., Li Y., Wee A.T. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg // Applied Surface Science. 2000. Vol. 158, № 1–2. P. 112–119.
- 223. Schmutz P., Guillaumin V., Lillard R.S., Lillard J.A., Frankel G.S. Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium // Journal of The Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, № 4. P. B99.
- 224. James W.J., Straumanis M.E., Bhatia B.K., Johnson J.W. The difference effect on magnesium dissolving in acids // Journal of The Electrochemical Society. 1963. Vol. 110, № 11. P. 1117–1120.
- 225. James W.J., Straumanis M.E., Johnson J. Anodic disintegration of metals undergoing electrolysis in aqueous salt solutions // Corrosion. 1967. Vol. 23, № 1. P. 15–23.
- 226. Straumanis M.E. Uncommon valency lons and the difference effect // Journal of The Electrochemical Society. 1958. Vol. 105, № 5. P. 284–286.
- 227. Straumanis M.E., Bhatia B.K. Disintegration of magnesium while dissolving anodically in neutral and acidic solutions // Journal of The Electrochemical Society. 1963. Vol. 110, № 5. P. 357–360.

- Song G., Bowles A.L., StJohn D.H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 366, № 1. P. 74–86.
- 229. Song G., Hapugoda S.U., Ricketts N.J., Dias-Jayasinha S., Frost M., Polinghome K. Influences of environmental temperature and humidity on the degradation of the surfaces of magnesium alloys // Proceedings of the 1st International Light Metals Technology 2003. Brisbane CRC for CAST Metals Manufacturing, 2003. P. 389–392.
- Glicksman R. Anodic dissolution of magnesium alloys in aqueous salt solutions // Journal of The Electrochemical Society. 1959. Vol. 106, № 2. P. 83.
- 231. Atrens A., Dietzel W. The negative difference effect and unipositive Mg+ // Advanced Engineering Materials. 2007. Vol. 9, № 4. P. 292–297.
- Hur B.Y., Kim K.W. A new method for evaluation of pitting corrosion resistance of magnesium alloys // Corrosion Reviews. 1998. Vol. 16 (1/2). P. 85–94.
- 233. Baril G., Pébère N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions // Corrosion Science. 2001. Vol. 43, № 3. P. 471–484.
- 234. Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U., Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2005. Vol. 7, № 8. P. 659–693.
- 235. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys // Materials Science and Engineering: A. 2007. Vol. 466, № 1–2. P. 18–31.
- Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Stress corrosion cracking in magnesium alloys: Characterization and prevention // Jom. 2007. Vol. 59, № 8. P. 49–53.
- 237. Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2011. Vol. 13, № 1–2. P. 11–18.
- Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Stress Corrosion Cracking (SCC) in Mg-Al alloys studied using compact specimens // Advanced Engineering Materials. 2008. Vol. 10, № 5. P. 453–458.
- Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Comparison of the linearly increasing stress test and the constant extension rate test in the evaluation of transgranular stress corrosion cracking of magnesium // Materials Science and Engineering: A. 2008. Vol. 472, № 1–2. P. 97–106.
- Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Fractography of stress corrosion cracking of Mg–Al alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. Vol. 39, № 5. P. 1157–1173.
- 241. Shrestha S. Magnesium and surface engineering // Surface Engineering. 2010. Vol. 26, № 5. P. 313–316.
- 242. Wu C.Y., Zhang J. State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2011. Vol. 21, № 4. P. 892–902.
- 243. Kainer K.U. Magnesium alloys and technology. Weinheim; Cambridge: Wiley-VCH, 2003. 285 p.
- 244. Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol // Materials and Corrosion. 2009. Vol. 60, № 11. P. 865–870.
- 245. Cai J., Cao F., Chang L., Zhang J., Zhang J., Cao C. The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257, № 8. P. 3804–3811.
- 246. Song Y.L., Liu Y.H., Yu S.R., Zhu X.Y., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance // Applied Surface Science. 2008. Vol. 254, № 10. P. 3014–3020.
- 247. Song G. Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, № 4. P. 1696–1701.
- 248. Song G., Atrens A., Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D // Corrosion Science. 1998. Vol. 41, № 2. P. 249–273.
- Dargusch M.S., Easton M.A., Zhu S.M., Wang G. Elevated temperature mechanical properties and microstructures of high pressure die cast magnesium AZ91 alloy cast with different section thicknesses // Materials Science and Engineering: A. 2009. Vol. 523, № 1–2. P. 282–288.
- Song G.L., Atrens A. Magnesium corrosion mechanisms // Corrosion Science and Technology. 2002. Vol. 31 (2). P. 103–115.
- 251. Song G., StJohn D. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ // Journal of Light Metals. 2002. Vol. 2, № 1. P. 1–16.

- 252. Ambat R., Aung N.N., Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy // Corrosion Science. 2000. Vol. 42, № 8. P. 1433–1455.
- 253. Lunder O., Lein J.E., Aune T.K., Nisancioglu K. The role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 // Corrosion. 1989. Vol. 45, № 9. P. 741–748.
- 254. Song G., StJohn D. Corrosion performance of magnesium alloys MEZ and AZ91 // International Journal of Cast Metals Research. 2000. Vol. 12, № 6. P. 327–334.
- Cao F., Song G.-L., Atrens A. Corrosion and passivation of magnesium alloys // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 835–845.
- Skar J.I., Albright D. Emerging trends in corrosion protection of magnesium die-castings // TMS Annual Meeting. Springer, Cham, 2002. P. 255–261.
- 257. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Heterostructure properties study by Scanning electrochemical techniques // 18th International Corrosion Congress 2011. 2011. Vol. 1. P. 577–583.
- 258. Sinebryukhov S.L., Sidorova M. V., Egorkin V.S., Nedozorov P.M., Ustinov A.Y., Volkova E.F., Gnedenkov S.V. Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2012. Vol. 48, № 6. P. 678–687.
- 259. Yang Q., Jiang B., Li X., Dong H., Liu W., Pan F. Microstructure and mechanical behavior of the Mg-Mn-Ce magnesium alloy sheets // Journal of Magnesium and Alloys. 2014. Vol. 2, № 1. P. 8–12.
- 260. Makar G.L., Kruger J. Corrosion of magnesium // International Materials Reviews. 1993. Vol. 38, № 3. P. 138–153.
- Eaves D., Williams G., McMurray H.N. Inhibition of self-corrosion in magnesium by poisoning hydrogen recombination on iron impurities // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 79. P. 1–7.
- 262. Volkova E.F. Effect of iron impurity on the phase composition, structure and properties of magnesium alloys containing manganese and aluminum // Metal Science and Heat Treatment. 2017. Vol. 59, № 3–4. P. 154–160.
- 263. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V, Gnedenkov S.V, Sergienko V.I. Corrosion monitoring of PEO-pretreated magnesium alloys // Corrosion Science and Technology – Korea. 2017. Vol. 16, № 3. P. 151–159.
- 264. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 1999. Vol. 1, № 1. P. 11–33.
- 265. Tang H., Xin T., Sun Q., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of FeSO₄ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257, № 24. P. 10839–10844.
- 266. Luo H., Cai Q., He J., Wei B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Current Applied Physics. 2009. Vol. 9, № 6. P. 1341–1346.
- 267. 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, № 5. P. 2135–2143.
- 268. 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, № 9-11 Spec. Iss. P. 4905–4908.
- 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.
- 270. 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). Р. 35–46.
- Garcia C., Martin F., Tiedra P., Blanco Y., Lopez M. Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. P. 1184–1194.
- 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.
- 273. Bruschi S., Bertolini R., Ghiotti A., Savio E., Guo W., Shivpuri R. Machining-induced surface transformations of magnesium alloys to enhance corrosion resistance in human-like environment // CIRP Annals. Elsevier, 2018. Vol. 67, № 1. P. 579–582.
- 274. Shi Z., Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, № 1. P. 226–246.
- 275. 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), // Corrosion Science. 2013. Vol. 75. P. 78–99.

- 276. Zahrani E.M., Alfantazi A.M. Hot corrosion of Inconel 625 wrought alloy and weld overlay on carbon steel by gas metal arc welding in 47PbSO₄-23ZnO-13Pb₃O₄-7PbCl₂-5CdO-5Fe₂O₃ molten salt mixture // Corrosion Science. 2021. Vol. 183. P. 109348.
- 277. Jegdić B., Dražić D.M., Popić J.P. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them // Corrosion Science. 2021. Vol. 50. P. 1235–1244.
- 278. Meng G.Z., Zhang C., Cheng Y.F. Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, № 11. P. 3116–3122.
- 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.
- 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.
- Overview of mechanical testing standards // CSM Instruments Applications Bulletin. no. 18 / ed. N. Randall. 2002. P. 3.
- 282. Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research. 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.
- 283. 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, № 8. P. 565–569.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 149–153.
- 285. Патент РФ 2316357. Способ получения биосовместимых фторполимерных покрытий на изделиях из нитинола / Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Пузь А.В., Гнеденков А.С., Гнеденков С.В. № 2006131389/15; заявл. 31.08.2006; опубл. 10.02.2008, Бюл. № 4.
- 286. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Неретин П.В., Ситников А.В., Стогней О.В. Электрическое сопротивление аморфных нанокомпозитов (CoTaNb)+ (SiO₂) // Альтернативная энергетика и экология. 2002. Vol. 2. P. 7–14.
- 287. Atrens A., Song G.-L., Cao F., Shi Z., Bowen P.K. Advances in Mg corrosion and research suggestions // Journal of Magnesium and Alloys. 2013. Vol. 1, № 3. P. 177–200.
- Atrens A., Song G.-L.G.L., Liu M., Shi Z., Cao F., Dargusch M.S.S. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion // Advanced Engineering Materials. 2015. Vol. 17, № 4. P. 400–453.
- Qiao Z., Shi Z., Hort N., Zainal Abidin N.I., Atrens A. Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting // Corrosion Science. 2012. Vol. 61. P. 185–207.
- 290. Cao F., Zhao C., You J., Hu J., Zheng D., Song G.L. The inhibitive effect of artificial seawater on magnesium corrosion // Advanced Engineering Materials. 2019. Vol. 21, № 8. P. 1900363.
- Zhang C., Wu L., Liu H., Huang G., Jiang B., Atrens A., Pan F. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Sc binary alloys in 3.5 wt.% NaCl solution // Corrosion Science. 2020. Vol. 174. P. 108831.
- 292. Zhao M.C., Liu M., Song G., Atrens A. Influence of the β-phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, № 7. P. 1939–1953.
- 293. Zhao M.C., Schmutz P., Brunner S., Liu M., Song G. ling, Atrens A. An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 6. P. 1277–1292.
- 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.
- 295. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I., Gnedenkov A.S. Composite peo-coatings as defence against corrosion and wear: A review // Corrosion Science and Technology. Corrosion Science Society of Korea, 2019. Vol. 18, № 5. P. 212–219.
- 296. Gnedenkov A.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Mashtalyar D.V. Possibility of using magnesium alloys for the equipment for offshore structures // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2015. Vol. 2015-Janua. P. 74–80.
- 297. 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.
- 298. 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, № 1. P. 23–43.

- 299. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, № 11. P. 4561–4573.
- Mordike B., Ebert T. Magnesium: Properties applications potential // Materials Science and Engineering A. 2001. Vol. 302, № 1. P. 37–45.
- Francis A., Yang Y., Boccaccini A.R. A new strategy for developing chitosan conversion coating on magnesium substrates for orthopedic implants // Applied Surface Science. 2019. Vol. 466. P. 854–862.
- 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.
- Park J., Han H.-S., Park J., Seo H., Edwards J., Kim Y.-C., Ok M.-R., Seok H.-K., Jeon H. Corrosion behavior of biodegradable Mg-based alloys via femtosecond laser surface melting // Applied Surface Science. 2018. Vol. 448. P. 424–434.
- 304. 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.
- Ma C., Peng G., Nie L., Liu H., Guan Y. Laser surface modification of Mg-Gd-Ca alloy for corrosion resistance and biocompatibility enhancement // Applied Surface Science. 2018. Vol. 445. P. 211–216.
- 306. Galvin E., Jaiswal S., Lally C., MacDonald B., Duffy B. In vitro corrosion and biological assessment of bioabsorbable WE43 Mg alloy specimens // Journal of Manufacturing and Materials Processing. 2017. Vol. 1, № 1. P. 8.
- Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // Materials Science and Engineering R: Reports. 2015. Vol. 87. P. 1–57.
- 308. Boyle C., Kim I.Y. Three-dimensional micro-level computational study of Wolff's law via trabecular bone remodeling in the human proximal femur using design space topology optimization // Journal of Biomechanics. 2011. Vol. 44, № 5. P. 935–942.
- 309. 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, № 11. P. 2353–2361.
- 310. Tsubota Ken-ichi, Suzuki Y., Yamada T., Hojo M., Makinouchi A., Adachi T. Computer simulation of trabecular remodeling in human proximal femur using large-scale voxel FE models: Approach to understanding Wolff's law // Journal of Biomechanics. 2009. Vol. 42, № 8. P. 1088–1094.
- 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, № 6. P. 1141–1151.
- Witte F., Fischer J., Nellesen J., Vogt C., Vogt J., Donath T., Beckmann F. In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442 // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1792–1799.
- 313. Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2008. Vol. 12, № 5–6. P. 63–72.
- Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // Progress in Materials Science. 2017. Vol. 89. P. 92–193.
- 315. Yamamoto A., Hiromoto S. Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro // Materials Science and Engineering: C. 2009. Vol. 29, № 5. P. 1559–1568.
- 316. Coelho M.J., Trigo Cabral A., Fernandes M.H. Human bone cell cultures in biocompatibility testing. Pt I: Osteoblastic differentiation of serially passaged human bone marrow cells cultured in α-MEM and in DMEM // Biomaterials. 2000. Vol. 21, № 11. P. 1087–1094.
- Wagener V., Virtanen S. Protective layer formation on magnesium in cell culture medium // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 63. P. 341–351.
- 318. Yang H., Xia K., Wang T., Niu J., Song Y., Xiong Z., Zheng K., Wei S., Lu W. Growth, in vitro biodegradation and cytocompatibility properties of nano-hydroxyapatite coatings on biodegradable magnesium alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 672, № 672. P. 366–373.
- 319. Rettig R., Virtanen S. Composition of corrosion layers on a magnesium rare-earth alloy in simulated body fluids // Journal of Biomedical Materials Research. Pt A. 2009. Vol. 88A, № 2. P. 359–369.
- 320. Wang Y., Lim C.S., Lim C.V., Yong M.S., Teo E.K., Moh L.N. In vitro degradation behavior of M1A magnesium alloy in protein-containing simulated body fluid // Materials Science and Engineering C. 2011. Vol. 31, № 3. P. 579–587.

- 321. Mei D., Lamaka S. V., Gonzalez J., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L. The role of individual components of simulated body fluid on the corrosion behavior of commercially pure Mg // Corrosion Science. 2019. Vol. 147. P. 81–93.
- 322. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Magnesium in the murine artery: Probing the products of corrosion // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, № 3. P. 1475–1483.
- 323. Keim S., Brunner J.G., Fabry B., Virtanen S. Control of magnesium corrosion and biocompatibility with biomimetic coatings // Journal of Biomedical Materials Research. Pt B: Applied Biomaterials. 2011. Vol. 96B, № 1. P. 84–90.
- 324. Gu X.N., Zheng Y.F., Chen L.J. Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg–Ca, AZ31, AZ91 alloys // Biomedical Materials. 2009. Vol. 4, № 6. P. 065011.
- 325. Xin Y., Huo K., Tao H., Tang G., Chu P.K. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment // Acta Biomaterialia. 2008. Vol. 4, № 6. P. 2008–2015.
- Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // Materials Science and Engineering: B. 2011. Vol. 176, № 20. P. 1600–1608.
- 327. Witte F., Reifenrath J., Müller P.P., Crostack H.-A., Nellesen J., Bach F.W., Bormann D., Rudert M. Cartilage repair on magnesium scaffolds used as a subchondral bone replacement // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2006. Vol. 37, № 6. P. 504–508.
- 328. Williams D. New interests in magnesium // Medical device technology. 2006. Vol. 17, № 3. P. 9–10.
- 329. Shaw B., Sikora E., Virtanen S. Fix, heal, and disappear: A new approach to using metals in the human body // Interface. 2008. Vol. 17, № 2. P. 45–49.
- 330. Heublein B., Rohde R., Kaese V., Niemeyer M., Hartung W., Haverich A. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // Heart (British Cardiac Society). 2003. Vol. 89, № 6. P. 651–656.
- 331. Peuster M., Beerbaum P., Bach F.-W., Hauser H. Are resorbable implants about to become a reality? // Cardiology in the Young. 2006. Vol. 16, № 02. P. 107.
- 332. Erne P., Schier M., Resink T.J. The road to bioabsorbable stents: Reaching clinical reality? // CardioVascular and Interventional Radiology. 2006. Vol. 29, № 1. P. 11–16.
- 333. Zartner P., Buettner M., Singer H., Sigler M. First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: Evaluation of macro and histopathology // Catheterization and Cardiovascular Interventions. 2007. Vol. 69, № 3. P. 443–446.
- 334. Erbel R., Di Mario C., Bartunek J., Bonnier J., de Bruyne B., Eberli F.R., Erne P., Haude M., Heublein B., et al. Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial // The Lancet. 2007. Vol. 369, № 9576. P. 1869–1875.
- 335. Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response // Biomaterials. 2005. Vol. 26, № 17. P. 3557–3563.
- 336. Witte F., Ulrich H., Rudert M., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Pt 1: Appropriate inflammatory response // Journal of Biomedical Materials Research A. 2007. Vol. 81A, № 3. P. 748–756.
- 337. Witte F., Ulrich H., Palm C., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Pt II: Peri-implant bone remodeling // Journal of Biomedical Materials Research A. 2007. Vol. 81A, № 3. P. 757–765.
- Williams G., Dafydd H.A.-L., McMurray H.N., Birbilis N. The influence of arsenic alloying on the localised corrosion behaviour of magnesium // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 219. P. 401–411.
- Liu W., Cao F., Xia Y., Chang L., Zhang J. Localized corrosion of magnesium alloys in NaCl solutions explored by scanning electrochemical microscopy in feedback mode // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 132. P. 377–388.
- 340. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface analytical methods applied to magnesium corrosion // Analytical Chemistry. American Chemical Society, 2015. Vol. 87, № 15. P. 7499–7509.
- Williams G., Birbilis N., McMurray H.N. The source of hydrogen evolved from a magnesium anode // Electrochemistry Communications. 2013. Vol. 36. P. 1–5.
- Zheng X., Liu Q., Ma H., Das S., Gu Y., Zhang L. Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 347. P. 286–296.
- 343. 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, № 16. P. 6922–6931.

- Izquierdo J., Nagy L., Bitter I., Souto R.M., Nagy G. Potentiometric scanning electrochemical microscopy for the local characterization of the electrochemical behaviour of magnesium-based materials // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 87. P. 283–293.
- Jamali S.S., Moulton S.E., Tallman D.E., Forsyth M., Weber J., Wallace G.G. Applications of scanning electrochemical microscopy (SECM) for local characterization of AZ31 surface during corrosion in a buffered media // Corrosion Science. 2014. Vol. 86. P. 93–100.
- 346. Mareci D., Bolat G., Izquierdo J., Crimu C., Munteanu C., Antoniac I., Souto R.M. Electrochemical characteristics of bioresorbable binary MgCa alloys in Ringer's solution: Revealing the impact of local pH distributions during in-vitro dissolution // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 60. P. 402–410.
- 347. Tefashe U.M., Dauphin-Ducharme P., Danaie M., Cano Z.P., Kish J.R., Botton G.A., Mauzeroll J. Localized corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy with an electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating // Journal of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162, № 10. P. C536–C544.
- Ma W., Liu Y., Wang W., Zhang Y. Effects of electrolyte component in simulated body fluid on the corrosion behavior and mechanical integrity of magnesium // Corrosion Science. 2015. Vol. 98. P. 201–210.
- 349. Moravej M., Mantovani D. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: Interests and new opportunities // International Journal of Molecular Sciences. 2011. Vol. 12, № 7. P. 4250–4270.
- 350. Chen X.-B., Li C., Xu D. Biodegradation of Mg–14Li alloy in simulated body fluid: A proof-of-concept study // Bioactive Materials. 2018. Vol. 3, № 1. P. 110–117.
- 351. Rondelli G., Torricelli P., Fini M., Giardino R. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications // Biomaterials. 2005. Vol. 26, № 7. P. 739–744.
- 352. Bakhsheshi-Rad H.R., Abdellahi M., Hamzah E., Ismail A.F., Bahmanpour M. Modelling corrosion rate of biodegradable magnesium-based alloys: The case study of Mg-Zn-RE-xCa (x = 0, 0.5, 1.5, 3 and 6 wt%) alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 687. P. 630–642.
- 353. Witecka A., Yamamoto A., Święszkowski W. Influence of SaOS-2 cells on corrosion behavior of cast Mg-2.0Zn0.98Mn magnesium alloy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2017. Vol. 150. P. 288–296.
- 354. Liu C.L., Wang Y.J., Zeng R.C., Zhang X.M., Huang W.J., Chu P.K. In vitro corrosion degradation behaviour of Mg–Ca alloy in the presence of albumin // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 10. P. 3341–3347.
- Kim J., Mousa H.M., Park C.H., Kim C.S. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning // Applied Surface Science. 2017. Vol. 396. P. 249–258.
- 356. Hänzi A.C., Gerber I., Schinhammer M., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1824–1833.
- 357. Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S. Passivity behavior of melt-spun Mg-Y alloys // Electrochimica Acta. 2003. Vol. 48, № 28. P. 4197-4204.
- 358. Niu J., Yuan G., Liao Y., Mao L., Zhang J., Wang Y., Huang F., Jiang Y., He Y., et al. Enhanced biocorrosion resistance and biocompatibility of degradable Mg–Nd–Zn–Zr alloy by brushite coating // Materials Science and Engineering: C. 2013. Vol. 33, № 8. P. 4833–4841.
- Shangguan Y., Sun L., Wan P., Tan L., Wang C., Fan X., Qin L., Yang K. Comparison study of different coatings on degradation performance and cell response of Mg–Sr alloy // Materials Science and Engineering: C. 2016. Vol. 69. P. 95–107.
- 360. Wilke B.M., Zhang L., Li W., Ning C., Chen C., Gu Y. Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. Earle's balance salt solution // Applied Surface Science. 2016. Vol. 363. P. 328–337.
- 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.
- 362. Watchrarat K., Korchunjit W., Buranasinsup S., Taylor J., Ritruechai P., Wongtawan T. MEM & alpha; promotes cell proliferation and expression of bone marrow derived equine mesenchymal stem cell gene markers but depresses differentiation gene markers // Journal of Equine Veterinary Science. 2017. Vol. 50. P. 8–14.
- 363. Wang J., Jang Y., Wan G., Giridharan V., Song G.-L., Xu Z., Koo Y., Qi P., Sankar J., et al. Flow-induced corrosion of absorbable magnesium alloy: In-situ and real-time electrochemical study // Corrosion Science. 2016. Vol. 104. P. 277–289.
- Miskovic D.M., Pohl K., Birbilis N., Laws K.J., Ferry M. Formation of a phosphate conversion coating on bioresorbable Mg-based metallic glasses and its effect on corrosion performance // Corrosion Science. 2017. Vol. 129. P. 214–225.

- 365. Bastos A.C., Quevedo M.C., Ferreira M.G.S. Preliminary research on the use of SVET in non-aqueous media // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 202. P. 310–315.
- 366. Silva E.L., Lamaka S.V., Mei D., Zheludkevich M.L. The reduction of dissolved oxygen during magnesium corrosion // ChemistryOpen. 2018. Vol. 7, № 8. P. 664–668.
- 367. Ammann D. Ion-selective microelectrodes: principles, design, and application. Springer-Verlag, 1986. 346 p.
- Patko T.A.D. Understanding ion selective sensors. [Online] 2009. 1–52 p. Available from Advanced Sensor Technoloiges, http://www.astisensor.com
- 369. Mikhelson K.N. Ion-selective electrodes. Springer, 2013. 162 p.
- 370. Covington A.K. Ion-selective electrode methodology. Vol. I. CRC Press, 2018. 265 p.
- 371. 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, № 12. P. 1413–1422.
- 372. Solon J.G., Killeen S. Decontamination and sterilization // Surgery (Oxford). 2019. Vol. 37, № 1. P. 51–57.
- 373. Mei D., Lamaka S.V., Feiler C., Zheludkevich M.L. The effect of small-molecule bio-relevant organic components at low concentration on the corrosion of commercially pure Mg and Mg–0.8Ca alloy: An overall perspective // Corrosion Science. 2019. Vol. 153. P. 258–271.
- 374. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 3. P. 925–936.
- 375. Gonzalez J., Hou R.Q., Nidadavolu E.P.S., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice // Bioactive Materials. 2018. Vol. 3, № 2. P. 174–185.
- 376. Yamazaki S.I., Kaneko T., Taketomo N., Kano K., Ikeda T. Glucose metabolism of lactic acid bacteria changed by quinone-mediated extracellular electron transfer // Bioscience, Biotechnology and Biochemistry. 2002. Vol. 66, № 10. P. 2100–2106.
- 377. Bowen P.K., McNamara C.T., Mills O.P., Drelich J., Goldman J. FIB-TEM study of magnesium corrosion products after 14 days in the murine artery // ACS Biomaterials Science & Engineering. 2015. Vol. 1, № 10. P. 919–926.
- 378. Suzuki O. Octacalcium phosphate: Osteoconductivity and crystal chemistry // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 9. P. 3379–3387.
- 379. Marco I., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Van der Biest O. Degradation testing of Mg alloys in Dulbecco's modified Eagle medium: Influence of medium sterilization // Materials Science and Engineering C. 2016. Vol. 62. P. 68–78.
- 380. Johnston S., Shi Z., Hoe C., Uggowitzer P.J., Cihova M., Löffler J.F., Dargusch M.S., Atrens A. The influence of two common sterilization techniques on the corrosion of Mg and its alloys for biomedical applications // Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials. 2018. Vol. 106, № 5. P. 1907–1917.
- 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.
- 382. Willumeit R., Fischer J., Feyerabend F., Hort N., Bismayer U., Heidrich S., Mihailova B. Chemical surface alteration of biodegradable magnesium exposed to corrosion media // Acta Biomaterialia. 2011. Vol. 7, № 6. P. 2704–2715.
- 383. Zeng R.-C., Li X.-T., Li S.-Q., Zhang F., Han E.-H. In vitro degradation of pure Mg in response to glucose // Scientific Reports. 2015. Vol. 5, № 1. P. 13026.
- 384. Cui L.-Y., Li X.-T., Zeng R.-C., Li S.-Q., Han E.-H., Song L. In vitro corrosion of Mg–Ca alloy The influence of glucose content // Frontiers of Materials Science. 2017. Vol. 11, № 3. P. 284–295.
- 385. Li L.-Y., Liu B., Zeng R.-C., Li S.-Q., Zhang F., Zou Y.-H., Jiang H.G., Chen X.-B., Guan S.-K., et al. In vitro corrosion of magnesium alloy AZ31 – a synergetic influence of glucose and Tris // Frontiers of Materials Science. 2018. Vol. 12, № 2. P. 184–197.
- Ascencio M., Pekguleryuz M., Omanovic S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time // Corrosion Science. 2014. Vol. 87. P. 489–503.
- 387. Mueller W.-D., Lucia Nascimento M., Lorenzo de Mele M.F. Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1749–1755.
- Astala R., Stott M.J. First principles investigation of mineral component of bone: CO3 substitutions in hydroxyapatite. Chemistry of Materials. 2005, Vol. 17 (16). P. 4125–4133.

- 389. Hiromoto S., Yamamoto A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54, № 27. P. 7085–7093.
- Höhn S., Virtanen S., Boccaccini A.R. Protein adsorption on magnesium and its alloys: A review // Applied Surface Science. 2019. Vol. 464. P. 212–219.
- 391. 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.
- 392. 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.
- 393. 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.
- 394. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, № 12. P. 3202–3215.
- 395. LeRoy R.L. Evaluation of Corrosion Rates from Nonlinear Polarization Data // Journal of the Electrochemical Society. 1977. Vol. 124, № 7. P. 1006–1012.
- Hofstetter J., Martinelli E., Weinberg A.M., Becker M., Mingler B., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. Assessing the degradation performance of ultrahigh-purity magnesium in vitro and in vivo // Corrosion Science. 2015. Vol. 91. P. 29–36.
- 397. Niu J., Xiong M., Guan X., Zhang J., Huang H., Pei J., Yuan G. The in vivo degradation and bone-implant interface of Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws: 18 months post-operation results // Corrosion Science. 2016. Vol. 113. P. 183–187.
- 398. Myrissa A., Martinelli E., Szakács G., Berger L., Eichler J., Fischerauer S.F., Kleinhans C., Hort N., Schäfer U., et al. In vivo degradation of binary magnesium alloys – A long-term study // BioNanoMaterials. 2016. Vol. 17, № 3–4. P. 121–130.
- Draxler J., Martinelli E., Weinberg A.M., Zitek A., Irrgeher J., Meischel M., Stanzl-Tschegg S.E., Mingler B., Prohaska T. The potential of isotopically enriched magnesium to study bone implant degradation in vivo // Acta Biomaterialia. 2017. Vol. 51. P. 526–536.
- 400. Lukyanova E., Anisimova N., Martynenko N., Kiselevsky M., Dobatkin S., Estrin Y. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43 // Materials Letters. 2018. Vol. 215. P. 308–311.
- 401. Orazem M.E., Pábre N., Tribollet B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data // Journal of the Electrochemical Society. 2006. Vol. 153, № 4. P. B129–B136.
- 402. Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Pardo A., Merino M.C., Rivero E. Stability of plasma electrolytic oxidation coating on titanium in artificial saliva // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2013. Vol. 24, № 1. P. 37–51.
- 403. Mohedano M., Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Merino M.C. Metal release from ceramic coatings for dental implants // Dental Materials. 2014. Vol. 30, № 3. P. e28–e40.
- 404. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1984. Vol. 176, № 1–2. P. 275–295.
- 405. Hsu C.H., Mansfeld F. Concernng the conversion of the constant phase element parameter Y₀ into a capacitance // Corrosion. 2001. Vol. 57, № 9. P. 747–748.
- 406. Hirschorn B., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, № 21. P. 6218–6227.
- 407. Gore C.M., White J.O., Wachsman E.D., Thangadurai V. Effect of composition and microstructure on electrical properties and CO₂ stability of donor-doped, proton conducting BaCe_{1-(x+y)}Zr_xNb_yO₃ // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2, № 7. P. 2363–2373.
- 408. Hjalmarsson P., Søgaard M., Mogensen M. Electrochemical behaviour of (La_{1-x}Sr_x)_sCo_{1-y}Ni_yO_{3-δ} as porous SOFC cathodes // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180, № 26–27. P. 1395–1405.
- 409. Li Q., Thangadurai V. A comparative 2 and 4-probe DC and 2-probe AC electrical conductivity of novel co-doped Ce_{0.9-x}RE_xMo_{0.1}O_{2.1-0.5x} (RE = Y, Sm, Gd; X = 0.2, 0.3) // Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20, № 37. P. 7970–7983.

- 410. Li Q., Thangadurai V. Synthesis, structure and electrical properties of Mo-doped CeO₂-Materials for SOFCs // Fuel Cells. 2009. Vol. 9, № 5. P. 684-698.
- 411. Yasakau K.A., Kuznetsova A., Kallip S., Starykevich M., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024 // Corrosion Science. 2018. Vol. 143. P. 299–313.
- 412. 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.
- 413. Yang J., Lu X., Blawert C., Di S., Zheludkevich M.L. Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 319. P. 359–369.
- 414. Shi H., Han E.-H., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Liu F., Ferreira M.G.S. Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3 // Progress in Organic Coatings. 2014. Vol. 77, № 4. P. 765–773.
- 415. Lamaka S.V., Xue H.B., Meis N.N.A.H., Esteves A.C.C., Ferreira M.G.S. Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // Progress in Organic Coatings. 2015. Vol. 80. P. 98–105.
- 416. 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, № 8. P. 3893–3898.
- 417. 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.
- 418. Lim T.S., Ryu H.S., Hong S.-H. Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. 2012. Vol. 62. P. 104–111.
- 419. Snihirova D., Lamaka S.V., Montemor M.F. "SMART" protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 83. P. 439–447.
- 420. De Oliveira E.F., Hase Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide // Vibrational Spectroscopy. 2001. Vol. 25, № 1. P. 53–56.
- 421. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – Pt I // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol. 135. P. 529–535.
- 422. Korybska-Sadło I., Gil G., Gunia P., Horszowski M., Sitarz M. Raman and FTIR spectra of nephrites from the Złoty Stok and Jordanów Śląski (the Sudetes and Fore-Sudetic Block, SW Poland) // Journal of Molecular Structure. 2018. Vol. 1166. P. 40–47.
- 423. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K., Tyliszczak B. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Pt II // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol. 151. P. 27–33.
- 424. 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.
- 425. Zhang J., Dai C., Wei J., Wen Z., Zhang S., Chen C. Degradable behavior and bioactivity of micro-arc oxidized AZ91D Mg alloy with calcium phosphate/chitosan composite coating in m-SBF // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. Vol. 111. P. 179–187.
- 426. Huelin S.D., Baker H.R., Merschrod E.F., Poduska K.M. Phase-selective electroprecipitation of calcium phosphate thin films at physiological temperatures // Crystal Growth and Design. 2006. Vol. 6, № 12. P. 2634–2636.
- 427. Zhu G., Zhu X., Fan Q., Wan X. Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 78, № 3. P. 1187–1195.
- Pazderka T., Kopecký V. Drop coating deposition Raman spectroscopy of proteinogenic amino acids compared with their solution and crystalline state // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. Vol. 185. P. 207–216.
- Pawlukojć A., Hołderna-Natkaniec K., Bator G., Natkaniec I. INS, IR, RAMAN, 1H NMR and DFT investigations on dynamical properties of l-asparagine // Vibrational Spectroscopy. 2014. Vol. 72. P. 1–7.

- 430. López Navarrete J.T., Casado J., Hernández V., Ramírez F.J. Experimental and theoretical vibrational studies of the amino acidl-asparagine in solution // Journal of Raman Spectroscopy. 1997. Vol. 28, № 7. P. 501–509.
- 431. Edsall J.T. Raman spectra of amino acids and related compounds IV. Ionization of di- and tricarboxylic acids // The Journal of Chemical Physics. American Institute of Physics, 1937. Vol. 5, № 7. P. 508–517.
- 432. Kuwahara H., Al-Abdullat Y., Mazaki N., Tsutsumi S., Aizawa T. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution // Materials Transactions. The Japan Inst. of Metals and Materials, 2001. Vol. 42, № 7. P. 1317–1321.
- 433. 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, № 2. P. 626–640.
- Sandberg J., Wallinder I.O., Leygraf C., Bozec N.L. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment // Corrosion Science. 2006. Vol. 48. P. 4316–4338.
- 435. Ding W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials // Regenerative Biomaterials. 2016. Vol. 3, № 2. P. 79–86.
- Xu Y., Chen C., Hellwarth P.B., Bao X. Biomaterials for stem cell engineering and biomanufacturing // Bioactive Materials. 2019. Vol. 4. P. 366–379.
- 437. Hiromoto S. Corrosion of metallic biomaterials // Metals for Biomedical Devices. 2010. P. 99-121.
- 438. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. Vol. 24, № 5. P. 414–422.
- Abdullah R., Adzali N.M.S., Che Daud Z. Biomedical applications: Composite metal alloys with additives // Materials Science Forum. 2015. Vol. 819. P. 337–340.
- 440. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2008. Vol. 1, № 1. P. 30–42.
- 441. Jon Goldberg A., Kuhn L.T. Biomaterials // Regenerative Engineering. 2013. P. 120-151.
- 442. Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashaee D., Moharamzadeh K., Boccaccini A.R., Tayebi L. Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering // Materials Science and Engineering C. 2017. Vol. 71. P. 1253–1266.
- 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.
- 444. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys A review // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 7. P. 2442–2455.
- 445. Liu W., Yan Z., Zhang Z., Zhang Y., Cai G., Li Z. Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 788. P. 705–711.
- Che Hashim N., Nordin D. Nano-hydroxyapatite powder for biomedical implant coating // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 19. P. 1562–1571.
- 447. Mata D., Scharnagl N., Lamaka S. V., Malheiro E., Maia F., Zheludkevich M.L. Validating the early corrosion sensing functionality in poly (ether imide) coatings for enhanced protection of magnesium alloy AZ31 // Corrosion Science. 2018. Vol. 140. P. 307–320.
- 448. Zhou P., Gong H.R. Phase stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg–Ca system // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2012. Vol. 8. P. 154–164.
- 449. Radha R., Sreekanth D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications a review // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5, № 3. P. 286–312.
- 450. Höh von Der N., Bormann D., Lucas A., Denkena B., Hackenbroich C., Meyer-Lindenberg A. Influence of different surface machining treatments of magnesium-based resorbable implants on the degradation behavior in rabbits // Advanced Engineering Materials. 2009. Vol. 11, № 5. P. B47–B54.
- 451. Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // Biomaterials. 2008. Vol. 29, № 10. P. 1329–1344.
- 452. Feser K., Kietzmann M., Bäumer W., Krause C., Bach F.W. Effects of degradable Mg–Ca alloys on dendritic cell function // Journal of Biomaterials Applications. 2011. Vol. 25, № 7. P. 685–697.
- 453. Chen H., Yuan B., Zhao R., Yang X., Xiao Z., Aurora A., Iulia B.A., Zhu X., Iulian A.V., et al. Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.013
- 454. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breitinger H.G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. Vol. 7, № 2. P. 249–257.

- 455. Coelho P.G., Jimbo R. Osseointegration of metallic devices: Current trends based on implant hardware design // Archives of Biochemistry and Biophysics. 2014. Vol. 561. P. 99–108.
- 456. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca implant alloys // Materials and Design. 2012. Vol. 33, № 1. P. 88–97.
- 457. Chen X.B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. In vitro corrosion survey of Mg-xCa and Mg-3Zn-yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // Corrosion Engineering Science and Technology. 2012. Vol. 47, № 5. P. 365–373.
- 458. 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, № 10. P. 2034–2037.
- 459. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Jafari H., Kadir M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy // Materials Research. 2013. Vol. 16, № 1. P. 11–18.
- 460. Zeng R.C., Qi W.C., Cui H.Z., Zhang F., Li S.Q., Han E.H. In vitro corrosion of as-extruded Mg-Ca alloys The influence of Ca concentration // Corrosion Science. 2015. Vol. 96. P. 23–31.
- 461. Blajan A.I., Miculescu F., Ciuca I., Cotrut C., Semenescu A., Antoniac I. Effect of calcium content on the microstructure and degradation of Mg-Ca binary alloys potentially used as orthopedic biomaterials // Key Engineering Materials. 2014. Vol. 638. P. 104–108.
- 462. Erdmann N., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: A comparative in vivo study in rabbits // Acta Biomaterialia. 2011. Vol. 7, № 3. P. 1421–1428.
- 463. Krause A., Von Der Höh N., Bormann D., Krause C., Bach F.W., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae // Journal of Materials Science. 2010. Vol. 45, № 3. P. 624–632.
- 464. Thomann M., Krause C., Bormann D., Von Der Höh N., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Comparison of the resorbable magnesium alloys LAE442 und MgCa0.8 concerning their mechanical properties, their progress of degradation and the bone-implant-contact after 12 months implantation duration in a rabbit model // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2009. Vol. 40, № 1–2. P. 82–87.
- 465. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 4. P. 989–998.
- 466. Deng M., Wang L., Höche D., Lamaka S.V., Wang C., Snihirova D., Jin Y., Zhang Y., Zheludkevich M.L. Approaching "stainless magnesium" by Ca micro-alloying // Materials Horizons. 2021. Vol. 8, № 2. P. 589–596.
- 467. Liu Y., Liu X., Zhang Z., Farrell N., Chen D., Zheng Y. Comparative, real-time in situ monitoring of galvanic corrosion in Mg-Mg₂Ca and Mg-MgZn₂ couples in Hank's solution // Corrosion Science. 2019. Vol. 161. P. 108185.
- 468. Lee Y.C., Dahle A.K., Stjohn D.H. The role of solute in grain refinement of magnesium // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2000. Vol. 31, № 11. P. 2895–2906.
- Lee Y.C., Dahle A.K., St John D.H. Grain refinement of magnesium // Essential Readings in Magnesium Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2014. P. 247–254.
- 470. Stjohn D.H., Easton M.A., Qian M., Taylor J.A. Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2013. Vol. 44, № 7. P. 2935–2949.
- 471. Xu C., Wang J., Chen C., Wang C., Sun Y., Zhu S., Guan S. Initial micro-galvanic corrosion behavior between Mg₂Ca and α-Mg via quasi-in situ SEM approach and first-principles calculation // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.017
- 472. Bahmani A., Arthanari S., Shin K.S. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 1. P. 134–149.
- 473. 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, № 1. P. 38–46.
- 474. 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.
- 475. Abu Leil T., Hort N., Dietzel W., Blawert C., Huang Y., Kainer K.U., Rao K.P. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Sn-Ca alloys after extrusion // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2009. Vol. 19, № 1. P. 40–44.
- Prasad S.V.S., Singh S., Prasad S.B. A review on the corrosion process in magnesium // AIP Conference Proceedings. 2021. Vol. 2341. P. 040008.
- 477. Kim W.C., Kim J.G., Lee J.Y., Seok H.K. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials // Materials Letters. 2008. Vol. 62, № 25. P. 4146–4148.
- 478. Kim J.G., Kim Y.W. Advanced Mg-Mn-Ca sacrificial anode materials for cathodic protection // Materials and Corrosion. 2001. Vol. 52, № 2. P. 137–139.
- 479. Südholz A.D., Kirkland N.T., Buchheit R.G., Birbilis N. Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys // Electrochemical and Solid-State Letters. 2011. Vol. 14, № 2. P. C5.
- Deng M., Höche D., Lamaka S.V., Snihirova D., Zheludkevich M.L. Mg-Ca binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries // Journal of Power Sources. 2018. Vol. 396. P. 109–118.
- 481. Jeong Y.S., Kim W.J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 392–403.
- Yang J., Peng J., Nyberg E.A., Pan F.S. Effect of Ca addition on the corrosion behavior of Mg-Al-Mn alloy // Applied Surface Science. 2016. Vol. 369. P. 92–100.
- Bakhsheshi-Rad H.R., Abdul-Kadir M.R., Idris M.H., Farahany S. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca-xZn alloys // Corrosion Science. 2012. Vol. 64. P. 184–197.
- 484. Seong J.W., Kim W.J. Development of biodegradable Mg-Ca alloy sheets with enhanced strength and corrosion properties through the refinement and uniform dispersion of the Mg₂Ca phase by high-ratio differential speed rolling // Acta Biomaterialia. 2015. Vol. 11, № 1. P. 531–542.
- 485. Feng B., Liu G., Yang P., Huang S., Qi D., Chen P., Wang C., Du J., et al. Different role of second phase in the micro-galvanic corrosion of WE43 Mg alloy in NaCl and Na₂SO₄ solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.12.013
- 486. 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. 2021. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.006
- 487. Sadeghi A., Hasanpur E., Bahmani A., Shin K.S. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy containing various levels of strontium // Corrosion Science. 2018. Vol. 141. P. 117–126.
- 488. Lee D., Kim B., Baek S.M., Kim J., Park H.W., Lee J.G., Park S.S. Microstructure and corrosion resistance of a Mg₂Sn-dispersed Mg alloy subjected to pulsed electron beam treatment // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 2. P. 345–351.
- 489. Xie J., Zhang J., You Z., Liu S., Guan K., Wu R., Wang J., Feng J. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 1. P. 41–56.
- 490. Nie Y., Dai J., Li X., Zhang X. Recent developments on corrosion behaviors of Mg alloys with stacking fault or long period stacking ordered structures // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 4. P. 1123–1146.
- 491. Wang J., Li T., Li H.X., Ma Y.Z., Zhao K.N., Yang C.L., Zhang J.S. Effect of trace Ni addition on microstructure, mechanical and corrosion properties of the extruded Mg–Gd–Y–Zr–Ni alloys for dissoluble fracturing tools // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 5. P. 1632–1643.
- 492. Yang J., Jiang P., Qiu Y., Jao C.Y., Blawert C., Lamaka S., Bouali A., Lu X., Zheludkevich M.L., et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. P. 555–568.
- 493. Cubides Y., Zhao D., Nash L., Yadav D., Xie K., Karaman I., Castaneda H. Effects of dynamic recrystallization and strain-induced dynamic precipitation on the corrosion behavior of partially recrystallized Mg–9Al–1Zn alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 4. P. 1016–1037.
- 494. 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.
- 495. Vladescu A., Braic M., Azem F.A., Titorencu I., Braic V., Pruna V., Kiss A., Parau A.C., Birlik I. Effect of the deposition temperature on corrosion resistance and biocompatibility of the hydroxyapatite coatings // Applied Surface Science. 2015. Vol. 354. P. 373–379.
- 496. Lenis J.A., Hurtado F.M., Gómez M.A., Bolívar F.J. Effect of thermal treatment on structure, phase and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2019. Vol. 669. P. 571–578.

- 497. Pokharel D.B., Liping W., Dong J., Wei X., Etim I.I.N., Subedi D.B., Umoh A.J., Ke W. Effect of D-fructose on the in-vitro corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid // Journal of Materials Science and Technology. 2021. Vol. 66. P. 202–212.
- 498. Mandair G.S., Morris M.D. Contributions of Raman spectroscopy to the understanding of bone strength // BoneKEy Reports. 2015. Vol. 4. P. 620.
- 499. Rodríguez-Valencia C., Lopez-Álvarez M., Cochón-Cores B., Pereiro I., Serra J., González P. Novel selenium-doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications // Journal of Biomedical Materials Research – Pt A. 2013. Vol. 101A, № 3. P. 853–861.
- 500. Peng F., Zhang D., Wang D., Liu L., Zhang Y., Liu X. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloy by hydroxyapatite/graphene oxide bilayer coating // Materials Letters. 2020. Vol. 264. P. 127322.
- 501. Schlecht R.G., Böckelmann H.K. Raman scattering from microcrystals of MgO // Physical Review Letters. 1973. Vol. 31, № 15. P. 930–932.
- 502. Mehrjou B., Dehghan-Baniani D., Shi M., Shanaghi A., Wang G., Liu L., Qasim A.M., Chu P.K. Nanopatterned silk-coated AZ31 magnesium alloy with enhanced antibacterial and corrosion properties // Materials Science and Engineering: C. 2020. Vol. 116. P. 111173.
- 503. Gutierrez Y., Giangregorio M.M., Palumbo F., Brown A.S., Moreno F., Losurdo M. Optically addressing interaction of Mg/MgO plasmonic systems with hydrogen // Optics Express. 2019. Vol. 27, № 4. P. A197.
- 504. Liu X., He H., Zhang T.C., Ouyang L., Zhang Y.X., Yuan S. Superhydrophobic and self-healing dual-function coatings based on mercaptabenzimidazole inhibitor-loaded magnesium silicate nanotubes for corrosion protection of AZ31B magnesium alloys // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 404. P. 127106.
- 505. Li C., Tong Z., He Y., Huang H., Dong Y., Zhang P. Comparison on corrosion resistance and surface film of pure Mg and Mg-14Li alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2020. Vol. 30, № 9. P. 2413–2423.
- 506. Bland L.G., Gusieva K., Scully J.R. Effect of crystallographic orientation on the corrosion of magnesium: Comparison of film forming and bare crystal facets using electrochemical impedance and raman spectroscopy // Electrochimica Acta. 2017. Vol. 227. P. 136–151.
- Chen J., He J., Li L. Spectroscopic insight into the role of SDBS on the interface evolution of Mg in NaCl corrosive medium // Corrosion Science. 2021. Vol. 182. P. 109215.
- 508. Dufresne W.J.B., Rufledt C.J., Marshall C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure // Journal of Raman Spectroscopy. 2018. Vol. 49, № 12. P. 1999–2007.
- 509. Zubieta-Otero L.F., Londoño-Restrepo S.M., Lopez-Chavez G., Hernandez-Becerra E., Rodriguez-Garcia M.E. Comparative study of physicochemical properties of bio-hydroxyapatite with commercial samples // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 259. P. 124201.
- Mendelovici E., Frost R.L., Kloprogge T. Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol // Journal of Raman Spectroscopy. 2000. Vol. 31, № 12. P. 1121–1126.
- 511. 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.
- 512. Strebl M., Bruns M., Virtanen S. editors' choice-respirometric in situ methods for real-time monitoring of corrosion rates: Pt I. Atmospheric corrosion // Journal of The Electrochemical Society. 2020. Vol. 167, № 2. P. 021510.
- 513. Curioni M., Salamone L., Scenini F., Santamaria M., Di Natale M. A mathematical description accounting for the superfluous hydrogen evolution and the inductive behaviour observed during electrochemical measurements on magnesium // Electrochimica Acta. 2018. Vol. 274. P. 343–352.
- 514. Fajardo S., Frankel G.S. A kinetic model explaining the enhanced rates of hydrogen evolution on anodically polarized magnesium in aqueous environments // Electrochemistry Communications. 2017. Vol. 84. P. 36–39.
- 515. Liu M., Schmutz P., Uggowitzer P.J., Song G., Atrens A. The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg-Y binary alloys // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 11. P. 3687–3701.
- 516. Liu M., Uggowitzer P.J., Nagasekhar A. V., Schmutz P., Easton M., Song G.L., Atrens A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 3. P. 602–619.
- 517. 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.
- Kirkland N.T., Lespagnol J., Birbilis N., Staiger M.P. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 2. P. 287–291.

- 519. Walker J., Shadanbaz S., Kirkland N.T., Stace E., Woodfield T., Staiger M.P., Dias G.J. Magnesium alloys: Predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing // Journal of Biomedical Materials Research – Pt B: Applied Biomaterials. 2012. Vol. 100B, № 4. P. 1134–1141.
- 520. Hou R.Q., Scharnagl N., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Different effects of single protein vs. protein mixtures on magnesium degradation under cell culture conditions // Acta Biomaterialia. 2019. Vol. 98. P. 256–268.
- 521. Myrissa A., Agha N.A., Lu Y., Martinelli E., Eichler J., Szakács G., Kleinhans C., Willumeit-Römer R., Schäfer U., et al. In vitro and in vivo comparison of binary Mg alloys and pure Mg // Materials Science and Engineering C. 2016. Vol. 61. P. 865–874.
- 522. Santos-Coquillat A., Martínez-Campos E., Mora Sánchez H., Moreno L., Arrabal R., Mohedano M., Gallardo A., Rodríguez-Hernández J., Matykina E. Hybrid functionalized coatings on Metallic Biomaterials for Tissue Engineering // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 422. P. 127508.
- 523. Kirkland N.T., Staiger M.P., Nisbet D., Davies C.H.J., Birbilis N. Performance-driven design of biocompatible Mg alloys // Jom. 2011. Vol. 63, № 6. P. 28–34.
- Pogorielov M., Husak E., Solodivnik A., Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements // Interventional Medicine and Applied Science. 2017. Vol. 9. P. 27–38.
- 525. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 11. P. 3888–3903.
- 526. Wen Z., Wu C., Dai C., Yang F. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 488, № 1. P. 392–399.
- 527. Perl D.P., Brody A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons // Science. 1980. Vol. 208, № 4441. P. 297–299.
- 528. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review // BioMetals. 2019. Vol. 32, № 2. P. 185–193.
- 529. Song M.S., Zeng R.C., Ding Y.F., Li R.W., Easton M., Cole I., Birbilis N., Chen X.B. Recent advances in biodegradation controls over Mg alloys for bone fracture management: A review // Journal of Materials Science and Technology. 2019. Vol. 35, № 4. P. 535–544.
- 530. Zeng R.C.C., Cui L.Y.Y., Jiang K., Liu R., Zhao B.D.D., Zheng Y.F.F. In vitro corrosion and cytocompatibility of a microarc oxidation coating and poly(I-lactic acid) composite coating on Mg-1Li-1Ca alloy for orthopedic implants // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. Vol. 8, № 15. P. 10014–10028.
- 531. Cui L.Y., Gao S.D., Li P.P., Zeng R.C., Zhang F., Li S.Q., Han E.H. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31 // Corrosion Science. 2017. Vol. 118. P. 84–95.
- 532. Zhang L., Zhang J., Chen-fu C., Gu Y. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications // Corrosion Science. 2015. Vol. 91. P. 7–28.
- 533. Mashtalyar D. V., Nadaraia K. V., Gnedenkov A.S., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., et al. Bioactive coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation: Composition and properties // Materials. 2020. Vol. 13, № 18. P. 4121.
- 534. Santos-Coquillat A., Gonzalez Tenorio R., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Matykina E. Tailoring of antibacterial and osteogenic properties of Ti6Al4V by plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science. 2018. Vol. 454. P. 157–172.
- 535. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B. A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium // Corrosion Science. 2011. Vol. 53, № 6. P. 2263–2268.
- 536. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B. Effect of [Ca²⁺] and [PO₄³⁻] levels on the formation of calcium phosphate conversion coatings on die-cast magnesium alloy AZ91D // Corrosion Science. 2012. Vol. 55. P. 226–232.
- 537. Rojaee R., Fathi M., Raeissi K. Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating // Materials Science and Engineering C. 2013. Vol. 33, № 7. P. 3817–3825.
- 538. Bennett J., Ielasi A., Torzewski J., Hemptinne Q., Cerrato E., Lanocha M., Galli S., Sabatéh M. The resorbable magnesium scaffold magmaris in acute coronary syndrome: An appraisal of evidence and user group guidance // Cardiovascular Revascularization Medicine. 2022. Vol. 39. P. 106–113.
- 539. Sekar P., Sanna N., Desai V. Recent progress in *in vivo* studies and clinical applications of magnesium based biodegradable implants – A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9. P. 1147–1163.
- Karunakaran R., Ortgies S., Tamayol A., Bobaru F., Sealy M.P. Additive manufacturing of magnesium alloys // Bioactive Materials. 2020. Vol. 5. P. 44–54.

- 541. Xie K., Wang L., Guo Y., Zhao S., Yang Y., Dong D., Ding W., Dai K., Gong W., et al. Effectiveness and safety of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws for the treatment of medial malleolar fractures // Journal of Orthopaedic Translation. 2021. Vol. 27. P. 96–100.
- 542. 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.
- 543. Shoaei-Rad V., Bayati M.R., Zargar H.R., Javadpour J., Golestani-Fard F. In situ growth of ZrO₂-Al₂O₃ nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates // Materials Research Bulletin. 2012. Vol. 47, № 6. P. 1494–1499.
- 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.
- Alabbasi A., Mehjabeen A., Kannan M.B., Ye Q., Blawert C. Biodegradable polymer for sealing porous PEO layer on pure magnesium: An in vitro degradation study // Applied Surface Science. 2014. Vol. 301. P. 463–467.
- 546. 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.
- 547. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. Vol. 45, № 6. P. 3075–3080.
- 548. Abbasi S., Golestani-Fard F., Rezaie H.R., Mirhosseini S.M.M., Ziaee A. MAO-derived hydroxyapatite–TiO₂ nanostructured bio-ceramic films on titanium // Materials Research Bulletin. 2012. Vol. 47, № 11. P. 3407–3412.
- 549. Dohčević-Mitrović Z., Stojadinović S., Lozzi L., Aškrabić S., Rosić M., Tomić N., Paunović N., Lazović S., Nikolić M.G., et al. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties // Materials Research Bulletin. 2016. Vol. 83. P. 217–224.
- 550. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z., Molaei R. In situ derivation of sulfur activated TiO₂ nano porous layers through pulse-micro arc oxidation technology // Materials Research Bulletin. 2011. Vol. 46, № 10. P. 1642–1647.
- 551. Blawert C., Sah S.P., Scharnagl N., Kannan M.B. Plasma electrolytic oxidation/micro-arc oxidation of magnesium and its alloys // Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications. Woodhead Publ., 2015. P. 193–234.
- 552. 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.
- 553. Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L. Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 269. P. 145–154.
- 554. Zhang Y., Blawert C., Tang S., Hu J., Mohedano M., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Influence of surface pre-treatment on the deposition and corrosion properties of hydrophobic coatings on a magnesium alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 112. P. 483–494.
- 555. Li Z., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques // Corrosion Science. 2012. Vol. 63. P. 358–366.
- 556. Cui X., Lin X., Liu C., Yang R., Zheng X., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy // Corrosion Science. 2015. Vol. 90. P. 402–412.
- 557. Zhao J., Xie X., Zhang C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy // Corrosion Science. 2017. Vol. 114. P. 146–155.
- 558. 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.
- 559. Nominé A., Martin J., Noël C., Henrion G., Belmonte T., Bardin I.V., Lukeš P. Surface charge at the oxide/electrolyte interface: Toward optimization of electrolyte composition for treatment of aluminum and magnesium by plasma electrolytic oxidation // Langmuir. 2016. Vol. 32, № 5. P. 1405–1409.
- 560. Yang J., Di S., Blawert C., Lamaka S.V., Wang L., Fu B., Jiang P., Wang L., Zheludkevich M.L. Enhanced wear performance of hybrid epoxy-ceramic coatings on magnesium substrates // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10, № 36. P. 30741–30751.
- 561. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 1. P. 20–30.

- 562. Gu Y., Chen C., Bandopadhyay S., Ning C., Zhang Y., Guo Y. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258, № 16. P. 6116–6126.
- 563. 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.
- 564. Zhao J., Xie X., Zhang C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy // Corrosion Science. 2017. Vol. 114. P. 146–155.
- 565. Lou B.-S., Lin Y.-Y., Tseng C.-M., Lu Y.-C., Duh J.-G., Lee J.-W. Plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloys with Si₃N₄ nanoparticle additives // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 332. P. 358–367.
- 566. Rapheal G., Kumar S., Scharnagl N., Blawert C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 289. P. 150–164.
- 567. Toorani M., Aliofkhazraei M., Golabadi M., Rouhaghdam A.S. Effect of lanthanum nitrate on the microstructure and electrochemical behavior of PEO coatings on AZ31 Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 719. P. 242–255.
- 568. Pan Y.K.K., Chen C.Z.Z., Wang D.G.G., Zhao T.G.G. Improvement of corrosion and biological properties of microarc oxidized coatings on Mg-Zn-Zr alloy by optimizing negative power density parameters // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2014. Vol. 113. P. 421–428.
- 569. Pan Y.K., Wang D.G., Chen C.Z. Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy // Materials Letters. 2014. Vol. 119. P. 127–130.
- 570. Chandra G., Pandey A. Preparation strategies for Mg-alloys for biodegradable orthopaedic implants and other biomedical applications: A review // IRBM (Innovation and Research in BioMedical engineering). 2020. Vol. 43 (3). P. 229–249.
- 571. Yao Z., Li L., Jiang Z. Adjustment of the ratio of Ca/P in the ceramic coating on Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255, № 13–14. P. 6724–6728.
- 572. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256, № 12. P. 4017–4022.
- 573. Adeleke S.A., Ramesh S., Bushroa A.R., Ching Y.C., Sopyan I., Maleque M.A., Krishnasamy S., Chandran H., Misran H., et al. The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation // Ceramics International. 2018. Vol. 44, № 2. P. 1802–1811.
- 574. Tang H., Han Y., Wu T., Tao W., Jian X., Wu Y., Xu F. Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation // Applied Surface Science. 2017. Vol. 400. P. 391–404.
- 575. Gnedenkov S.V., Scharkeev Y.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz'A.V., Khlusov I.A. Formation and properties of bioactive surface layers on titanium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2, № 5. P. 474–481.
- 576. Ma X., Zhu S., Wang L., Ji C., Ren C., Guan S. Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 590. P. 247–253.
- 577. Qiu X., Wan P., Tan L., Fan X., Yang K. Preliminary research on a novel bioactive silicon doped calcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy via electrodeposition // Materials Science and Engineering C. 2014. Vol. 36. P. 65–76.
- Zhang J., Dai C.-S., Wei J., Wen Z.-H. Study on the bonding strength between calcium phosphate/chitosan composite coatings and a Mg alloy substrate // Applied Surface Science. 2012. Vol. 261. P. 276–286.
- 579. Liu P., Pan X., Yang W., Cai K., Chen Y. Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation // Materials Letters. 2012. Vol. 75. P. 118–121.
- Radulovic L., Wojcinski Z. PTFE (Polytetrafluoroethylenel Teflon®) // Encyclopedia of Toxicology. 3rd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014. P. 1133–1136.
- 581. Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine // Biosurface and Biotribology. 2015. Vol. 1, № 3. P. 161–176.
- 582. Carbonell J.M., Martín I.S., Santos A., Pujol A., Sanz-Moliner J.D., Nart J. High-density polytetrafluoroethylene membranes in guided bone and tissue regeneration procedures: a literature review // International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery. 2014. Vol. 43, № 1. P. 75–84.

- 583. Zhang J., Huang H., Ju R., Chen K., Li S., Wang W., Yan Y. In vivo biocompatibility and hemocompatibility of a polytetrafluoroethylene small diameter vascular graft modified with sulfonated silk fibroin // The American Journal of Surgery. 2017. Vol. 213, № 1. P. 87–93.
- 584. Kawamoto H., Tanaka K., Ruparelia N., Takagi K., Yabushita H., Watanabe Y., Mitomo S., Matsumoto T., Naganuma T. et al. Short-term and long-term outcomes after polytetrafluoroethylene-covered stent implantation for the treatment of coronary perforation // The American Journal of Cardiology. 2015. Vol. 116, № 12. P. 1822–1826.
- 585. Lee C., Lee C.-H., Kwak J.G. Polytetrafluoroethylene bicuspid pulmonary valve replacement: A 5-year experience in 119 patients with congenital heart disease // The Annals of Thoracic Surgery. 2016. Vol. 102, № 1. P. 163–169.
- Ebnesajjad S. Medical and surgical applications of expanded PTFE // Expanded PTFE Applications Handbook. 2017. P. 193–211.
- Poologasundarampillai G., Nommeots-Nomm A. Materials for 3D printing in medicine // 3D Printing in Medicine. Elsevier, 2017. P. 43–71.
- 588. Yang J., Blawert C., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Wang L., Laipple D., Schieda M., Di S., Zheludkevich M.L. Corrosion inhibition of pure Mg containing a high level of iron impurity in pH neutral NaCl solution // Corrosion Science. 2018. Vol. 142. P. 222–237.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 // Vacuum. 2015. Vol. 120. P. 107–114.
- 590. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 283. P. 347–352.
- 591. Zeng R., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials // Advanced Engineering Materials. 2008. Vol. 10, № 8. P. B3–B14.
- 592. Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys // Journal of Biomedical Materials Research – Pt B: Applied Biomaterials. 2008. Vol. 85, № 1. P. 279–299.
- 593. Sammons R. Biological responses to hydroxyapatite // Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications. Woodhead Publ. Series in Biomaterials, 2015. P. 53–83.
- 594. Paital S.R., Dahotre N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies // Materials Science and Engineering R: Reports. 2009. Vol. 66, № 1–3. P. 1–70.
- 595. Vidal E., Guillem-Marti J., Ginebra M.P., Combes C., Rupérez E., Rodriguez D. Multifunctional homogeneous calcium phosphate coatings: Toward antibacterial and cell adhesive titanium scaffolds // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 405. P. 126557.
- 596. Gao J., Su Y., Qin Y.X. Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies // Bioactive Materials. 2021. Vol. 6, № 5. P. 1223–1229.
- 597. You M., Echeverry-Rendón M., Zhang L., Niu J., Zhang J., Pei J., Yuan G. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of Mg alloys // Materials Science and Engineering C. 2021. Vol. 120. P. 111734.
- Gallop J.L. Filopodia and their links with membrane traffic and cell adhesion // Seminars in Cell and Developmental Biology. 2020. Vol. 102. P. 81–89.
- 599. Bai Y., Chi B.-xiang, Ma W., Liu C.-wen. Suspension plasma-sprayed fluoridated hydroxyapatite coatings: Effects of spraying power on microstructure, chemical stability and antibacterial activity // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 361. P. 222–230.
- 600. Nuswantoro N.F., Manjas M., Suharti N., Juliadmi D., Fajri H., Tjong D.H., Affi J., Niinomi M. Gunawarman. Hydroxyapatite coating on titanium alloy TNTZ for increasing osseointegration and reducing inflammatory response in vivo on Rattus norvegicus Wistar rats // Ceramics International. 2021. Vol. 47, № 11. P. 16094–16100.
- 601. Tan F., Naciri M., Dowling D., Al-Rubeai M. In vitro and in vivo bioactivity of CoBlast hydroxyapatite coating and the effect of impaction on its osteoconductivity // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30, № 1. P. 352–362.
- 602. 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, № 1. P. 21–40.
- 603. Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Komarova E.G., Khlusov I.A., Chebodaeva V.V. Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium–niobium alloy using microarc oxidation method // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 1274–1283.

- 604. 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.
- 605. Pan Y., He S., Wang D., Huang D., Zheng T., Wang S., Dong P., Chen C. In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg-Ca and Mg-Ca-Zn alloys for biomedical applications // Materials Science and Engineering C. 2015. Vol. 47. P. 85–96.
- 606. Zhou R., Wei D., Feng W., Cheng S., Yang H., Li B., Wang Y., Jia D., Zhou Y. Bioactive coating with hierarchical double porous structure on titanium surface formed by two-step microarc oxidation treatment // Surface and Coatings Technology. 2014. Vol. 252. P. 148–156.
- 607. Wu Y.F., Wang Y.M., Jing Y.B., Zhuang J.P., Yan J.L., Shao Z.K., Jin M.S., Wu C.J., Zhou Y. In vivo study of microarc oxidation coated biodegradable magnesium plate to heal bone fracture defect of 3 mm width // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2017. Vol. 158. P. 147–156.
- DiGirolamo D.J., Clemens T.L., Kousteni S. The skeleton as an endocrine organ // Nature Reviews Rheumatology. 2012. Vol. 8, № 11. P. 674–683.
- 609. 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, № 11. P. 4110–4140.
- 610. Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites // Biomaterials. 2002. Vol. 23, № 3. P. 751–755.
- 611. Wei K., Gao M., Wang Z., Zeng X. Effect of energy input on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted AZ91D magnesium alloy // Materials Science and Engineering A. 2014. Vol. 611. P. 212–222.
- 612. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // Materials & Design. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
- 613. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing // Materials Science and Engineering A. 2001. Vol. 317, № 1–2. P. 59–64.
- 614. Mobbs R.J., Parr W.C.H., Choy W.J., McEvoy A., Walsh W.R., Phan K. Anterior lumbar interbody fusion using a personalized approach: Is custom the future of implants for anterior lumbar interbody fusion surgery? // World Neurosurgery. 2019. Vol. 124. P. 452–458.
- 615. Munsch M. Laser additive manufacturing of customized prosthetics and implants for biomedical applications // Laser Additive Manufacturing. Woodhead Publ., 2017. P. 399–420.
- 616. de Beer N., van der Merwe A. Patient-specific intervertebral disc implants using rapid manufacturing technology // Rapid Prototyping Journal. 2013. Vol. 19, № 2. P. 126–139.
- 617. Liu M., Uggowitzer P.J., Nagasekhar A.V., Schmutz P., Easton M., Song G.-L., Atrens A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 3. P. 602–619.
- 618. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Nadaraia K.V., Kulchin Y.N. Direct laser deposition as a method of biodegradable magnesium implant manufacturing // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1092. P. 012044.
- 619. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Corrosion protection of magnesium obtained via direct laser deposition for the offshore constructions // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2019. Vol. 4. P. 4067–4071.
- 620. 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., еt al. Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. Р. 103–112.
- 621. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Puz' A.V., Kulchin Y.N. Microstructure and properties of bulk pure magnesium fabricated by direct laser deposition // Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics 2017. SPIE, 2019. P. 16.
- 622. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S. Bioactive/Bioresorbable Implant Materials Obtained by Additive Technologies // Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology. 2019. Vol. 124, № S3. P. 22–23.
- 623. Патент РФ 2710597. Способ получения композиционного материала для биорезобируемого магниевого импланта / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В., Вялый И.Е., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Кульчин Ю.Н., Субботин Е.П., Никифоров П.А., Никитин А.И., Пивоваров Д.С., Яцко Д.С. № 2019117805; заявл. 07.06.2019; опубл. 30.12.2019, Бюл. № 1.

- 624. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 1241–1248.
- 625. Sahoo S.K., Sabat R.K., Panda S., Mishra S.C., Suwas S. Mechanical property of pure magnesium: from orientation perspective pertaining to deviation from basal orientation // Journal of Materials Engineering and Performance. 2015. Vol. 24, № 6. P. 2346–2353.
- 626. Hu D., Wang Y., Zhang D., Hao L., Jiang J., Li Z., Chen Y. Experimental investigation on selective laser melting of bulk net-shape pure magnesium // Materials and Manufacturing Processes. 2015. Vol. 30, № 11. P. 1298–1304.
- 627. Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on properties of selective laser melting Mg–9%Al powder mixture // Materials & Design. 2012. Vol. 34. P. 753–758.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.M., Mashtalyar D.V., Plekhova N.G. Composite calcium phosphate coatings on Mg alloy for medicine // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 245. P. 159–165.
- 629. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Puz' A.V. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // Journal of Materials Science & Technology. 2017. Vol. 33, № 5. P. 461–468.
- Cost of corrosion estimate in United States [Electronic resource]. URL: https://www.g2mtlabs.com/corrosion/ cost-of-corrosion/ (accessed 21.10.2019).
- 631. 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, № 16. P. 2207–2220.
- 632. 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 Conference. 2014. P. 418–422.
- 633. 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.
- 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.
- 635. 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.
- 636. 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, № 9. P. 2693–2695.
- 637. Chen D., Li N., Tang F., Qi S. Facile and scalable synthesis of tailored silica "nanorattle" structures // Advanced Materials. 2009. Vol. 21, № 37. P. 3804–3807.
- 638. 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, № 9–10. P. 1479–1486.
- 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, № 11. P. 1915–1926.
- 640. 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, № 25. P. 7231–7247.
- 641. 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, № 5. P. 1603–1609.
- 642. 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, № 27. P. 10166–10178.
- 643. 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, № 12. P. 11397–11408.
- 644. Zheludkevich M. Self-healing anticorrosion coatings // Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2009. P. 101–139.

- 645. 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, № 11. P. 3011–3022.
- 646. 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.
- 647. 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.
- 648. 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.
- 649. 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.
- 650. Патент РФ 2543580. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния / Гнеденков С.В., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Кузнецов Ю.И., Сергиенко В.И. № 2013156183/02; заявл. 17.12.2013; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 7.
- 651. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // Цветные металлы. 2015. № 4. Р. 33–38.
- 652. 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.
- 653. 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, № 1. P. 473–480.
- 654. 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, № 11. P. 3845–3852.
- 655. 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, № 17. P. 4145–4152.
- 656. Zhang S., Li Q., Chen B., Yang X. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO₂ film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, № 3. P. 870–877.
- 657. 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.
- 658. 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, № 11. P. 3785–3793.
- 659. 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.
- 660. 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.
- 661. 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.
- 662. 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: Pt I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling // Corrosion Science. 2003. Vol. 45, № 6. P. 1243–1256.
- 663. 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: Pt II: EIS interpretation of corrosion behaviour // Corrosion Science. 2003. Vol. 45, № 6. P. 1257–1273.
- 664. 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.
- 665. 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.

- 666. 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.
- 667. 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. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2019. Vol. 4. P. 3863–3867.
- 668. 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, № 7. P. 1954–1962.
- 669. 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, № 2–3. P. 127–135.
- 670. Borisova D., Möhwald H., Shchukin D.G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 3. P. 1939–1946.
- 671. 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.
- 672. 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.
- 673. 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. Р. 49–54.
- 674. 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.
- 675. 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. Р. 58–69.
- 676. Krishnakumar V., Ramasamy R. DFT studies and vibrational spectra of isoquinoline and 8-hydroxyquinoline // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2005. Vol. 61, № 4. P. 673–683.
- 677. Ur Rehman Z., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO₂ nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 726. P. 284–294.
- 678. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO₂ binary and ternary bioactive glasses // Vibrational Spectroscopy. 2008. Vol. 48, № 1. P. 118-125.
- 679. 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, № 9. P. 575–581.
- 680. 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, № 9. P. 781–788.
- Anand R., Gill K.D., Mahdi A.A. Therapeutics of Alzheimer's disease: Past, present and future // Neuropharmacology. 2014. Vol. 76. P. 27–50.
- 682. 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, № 3. P. 773–783.
- 683. Youdim M.B.H., Stephenson G., Shachar D. Ben. 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, № 1. P. 306–325.
- 684. 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, № 2. P. 546–552.
- 685. 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, № 2. P. 170–174.

- 686. 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, № 7. P. 2860–2867.
- 687. Loenarz C., Schofield C.J. Expanding chemical biology of 2-oxoglutarate oxygenases // Nature Chemical Biology. 2008. Vol. 4, № 3. P. 152–156.
- 688. 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, № 5. P. 471–474.
- 689. 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, № 8. P. 3110.
- 690. 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, № 2. P. 591–602.
- 691. 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 Zn₂ + fluorophores, kinetic, and X-ray crystallographic study // Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 17, № 4. P. 517–529.
- 692. 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, № 15. P. 2846–2857.
- 693. 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, № 6. P. 2311–2322.
- 694. 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, № 10. P. 3592–3598.
- 695. 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, № 1. P. 17–25.
- 696. 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, № 4. P. 1534–1546.
- 697. 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, № 1. P. 202–213.
- 698. 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, № 3. P. 669–676.
- 699. 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, № 1. P. 61–74.
- 700. 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, № 11. P. 1108–1119.
- 701. 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, № 4. P. 397–410.
- 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.
- Patil D., Overland M., Stoller M., Chatterjee K. Bioinspired nanostructured bactericidal surfaces // Current Opinion in Chemical Engineering. 2021. Vol. 34. P. 100741.
- 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.
- 705. Chetan Vijayalakshmi U. A systematic review of the interaction and effects generated by antimicrobial metallic substituents in bone tissue engineering // Metallomics. 2020. Vol. 12, № 10. P. 1458–1479.
- 706. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, № 7. P. 2919–2934.
- 707. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1680–1692.

- 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.
- 709. 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 A. 2009. Vol. 89A, № 3. P. 717–726.
- 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.
- 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.
- 712. 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.
- 713. Denkena B., Lucas A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials adjusted surface and subsurface properties by machining processes // CIRP Annals. 2007. Vol. 56, № 1. P. 113–116.
- 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.
- Li N., Zheng Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review // Journal of Materials Science & Technology. 2013. Vol. 29, № 6. P. 489–502.
- 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.
- 717. 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.
- 718. 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, № 3. P. 203–209.
- 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.
- 720. 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, № 7. P. 3661–3669.
- 721. 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, № 5. P. 1834–1842.
- 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.
- 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.
- 724. 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, № 1. P. 153–163.
- 725. 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, № 9. P. 3419–3428.
- 726. Xia K., Pan H., Wang T., Ma S., Niu J., Xiang Z., Song Y., Yang H., Tang X., et al. Effect of Ca/P ratio on the structural and corrosion properties of biomimetic Ca P coatings on ZK60 magnesium alloy // Materials Science and Engineering C. 2017. Vol. 72. P. 676–681.
- 727. 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, № 10. P. 2993–2999.
- 728. 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, № 6. P. 7374–7387.

- 729. 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.
- 730. 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, № 1. P. 874–884.
- 731. 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, № 17. P. 21699–21709.
- 732. 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.
- 733. 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, № 9. P. 2700–2704.
- LeGeros J.P., Lin S.J., Mijares D., Dimaano F., LeGeros R.Z. Electrochemically deposited calcium phosphate coating on titanium alloy substrates // Key Engineering Materials. 2005. Vol. 284-286. P. 247–250.
- 735. 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, № Suppl. 2. P. s648–s654.
- 736. 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, № 9. P. 827–834.
- 737. 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.
- 738. 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, № 18. P. 3413–3431.
- 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.
- 740. 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, № 16. P. 5283–5291.
- 741. 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.
- 742. 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, № 8. P. 1601269.
- 743. 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, № 4. P. 5997–6005.
- 744. 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, № 1. P. 15–33.
- 745. 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.
- 746. 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. P. 434–443.
- 747. 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, № 8. P. 3098–3111.
- 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.
- 749. 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, № 8. P. 2084–2096.

- 750. 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.
- 751. Maki Y., Kashiwagi S., Kimizuka Y. Laser vaccine adjuvants: Light-augmented immune responses // Vaccine. 2021. Vol. 39, № 46. P. 6805–6812.
- 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.
- Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders // Neurochemistry International. 2016. Vol. 95.
- 754. Kelm G.R., Wickett R.R. The role of fatty acids in cosmetic technology // Fatty Acids. 2017. P. 385-404.
- 755. 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.
- 756. Pantoja M., Alvarado T., Cakmak M., Cavicchi K.A. Stearic acid infused polyurethane shape memory foams // Polymer. 2018. Vol. 153. P. 131–138.
- Ahmad M.U. (ed.) Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications. American Oil Chemists' Society, Elsevier, 2017. 593 p.
- 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.
- 759. 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.
- 760. 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.
- 761. 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, № 4. P. 327–336.
- 762. 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.
- 763. 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, № 1–2. P. 144–152.
- 764. 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, № 2. P. 211–219.
- 765. 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.
- 766. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic Acid/CeO₂ 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.
- 767. Hu C., Xie X., Ren K. A facile method to prepare stearic acid-TiO₂/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 882. P. 160636.
- 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.
- 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.
- 770. 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, № 3. P. 628–633.
- 771. 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.

- 772. 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.
- 773. 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, № 8. P. 1–18.
- 774. 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.
- 775. 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, № 2. P. 0228864.
- 776. 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.
- 777. 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, № 6. P. 3313–3321.
- 778. 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, № 21. P. 5700–5718.
- 779. 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, № 3. P. 925–932.
- Taddei P., Tinti A., Fini G. Vibrational spectroscopy of polymeric biomaterials // Journal of Raman Spectroscopy. 2001. Vol. 32, № 8. P. 619–629.
- 781. 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, № 24. P. 19647–19656.
- 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.
- 783. 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, № 3. P. 297–307.
- 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.
- 785. 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. 2017. Vol. 17, № 11. P. 2581.
- 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.
- 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.
- 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. In Press. https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.002
- Bushueva E.G., Mozgunova E.A., Turlo E.M., Elizaryev K.A. Structure and corrosion resistance of the layers formed on chromium-nickel steel by electron beam processing // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 31. P. 558–561.
- Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // Materials and Design. 2014. Vol. 56. P. 862–871.
- Warren A.S. Developments and challenges for aluminum A boeing perspective // Materials Forum. 2004. Vol. 28. P. 24–31.
- 792. Zhu Y., Sun K., Frankel G.S. Intermetallic phases in aluminum alloys and their roles in localized corrosion // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165, № 11. P. C807–C820.

- 793. Zhang Q., Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // Physical Chemistry Chemical Physics. 2010. Vol. 12, № 7. P. 1453–1472.
- 794. Palcut M., Ďuriška L., Špoták M., Vrbovský M., Gerhátová Ž., Černičková I., Janovec J. Electrochemical corrosion of Al-Pd alloys in HCl and NaOH solutions. 2017. Vol. 53. P. 333–340.
- 795. Li J., Dang J., Li J., Dang J. A summary of corrosion properties of Al-rich solid solution and secondary phase particles in Al alloys // Metals. 2017. Vol. 7, № 3. P. 84.
- 796. Chaturvedi M.C. (ed.) Welding and joining of aerospace materials. Woodhead Publ., 2012. 430 p.
- 797. Queiroz F.M., Donatus U., Prada Ramirez O.M., de Sousa Araujo J.V., Gonçalves de Viveiros B.V., Lamaka S., Zheludkevich M., Masoumi M., Vivier V., et al. Effect of unequal levels of deformation and fragmentation on the electrochemical response of friction stir welded AA2024-T3 alloy // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 313. P. 271–281.
- 798. Lomolino S., Tovo R., Dos Santos J. On the fatigue behaviour and design curves of friction stir butt-welded Al alloys // International Journal of Fatigue. 2005. Vol. 27, № 3. P. 305–316.
- 799. Zhang X., Liu B., Zhou X., Wang J., Hashimoto T., Luo C., Sun Z., Tang Z., Lu F. Laser welding introduced segregation and its influence on the corrosion behaviour of Al-Cu-Li alloy // Corrosion Science. 2018. Vol. 135. P. 177–191.
- 800. Chen Q., Lin S., Yang C., Fan C., Ge H. Grain fragmentation in ultrasonic-assisted TIG weld of pure aluminum // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. Vol. 39. P. 403–413.
- Zhang D., Wang G., Wu A., Zhao Y., Li Q., Liu X., Meng D., Song J., Zhang Z. Study on the inconsistency in mechanical properties of 2219 aluminium alloy TIG-welded joints // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 777. P. 1044–1053.
- Lin Y.T., Wang M.C., Zhang Y., He Y.Z., Wang D.P. Investigation of microstructure evolution after post-weld heat treatment and cryogenic fracture toughness of the weld metal of AA2219 VPTIG joints // Materials and Design. 2017. Vol. 113. P. 54–59.
- Li H., Zou J., Yao J., Peng H. The effect of TIG welding techniques on microstructure, properties and porosity of the welded joint of 2219 aluminum alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 727. P. 531–539.
- 804. Niu L.Q., Li X.Y., Zhang L., Liang X.B., Li M. Correlation between microstructure and mechanical properties of 2219-T8 aluminum alloy joints by VPTIG welding // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2017. Vol. 30, № 5. P. 438–446.
- 805. Cong B., Qi B., Zhou X., Luo J. Microstructure and mechanical properties of ultrafast-convert VPTIG arc welding of 2219 high strength aluminum alloy // Hanjie Xuebao/Transactions of the China Welding Institution. 2010. Vol. 31, № 4. P. 85–88.
- 806. Zhang C., Gao M., Li G., Chen C., Zeng X.Y. Strength improving mechanism of laser arc hybrid welding of wrought AA 2219 aluminium alloy using AlMg₅ wire // Science and Technology of Welding and Joining. 2013. Vol. 18, № 8. P. 703–710.
- 807. Proton V., Alexis J., Andrieu E., Blanc C., Delfosse J., Lacroix L., Odemer G. Influence of post-welding heat treatment on the corrosion behavior of a 2050-T3 aluminum-copper-lithium alloy friction stir welding joint // Journal of The Electrochemical Society. 2011. Vol. 158, № 5. P. C139.
- Proton V., Alexis J., Andrieu E., Delfosse J., Lafont M.-C., Blanc C. Characterisation and understanding of the corrosion behaviour of the nugget in a 2050 aluminium alloy friction stir welding joint // Corrosion Science. 2013. Vol. 73. P. 130–142.
- Li S., Dong H., Shi L., Li P., Ye F. Corrosion behavior and mechanical properties of Al-Zn-Mg aluminum alloy weld // Corrosion Science. 2017. Vol. 123. P. 243–255.
- Falcón J.M., Otubo L.M., Aoki I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 303. P. 319–329.
- Nardeli J.V., Snihirova D.V., Fugivara C.S., Montemor M.F., Pinto E.R.P., Messaddecq Y., Benedetti A.V. Localised corrosion assessement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 422–435.
- Bocchi S., Cabrini M., D'Urso G., Giardini C., Lorenzi S., Pastore T. The influence of process parameters on mechanical properties and corrosion behavior of friction stir welded aluminum joints // Journal of Manufacturing Processes. 2018. Vol. 35. P. 1–15.
- Sinhmar S., Dwivedi D.K. A study on corrosion behavior of friction stir welded and tungsten inert gas welded AA2014 aluminium alloy // Corrosion Science. 2018. Vol. 133. P. 25–35.
- 814. Longgang H., Jiajia Y., Di Z., Linzhong Z., Li Z., Jishan Z. Corrosion behavior of friction stir welded Al-Mg-(Zn) alloys // Rare Metal Materials and Engineering. 2017. Vol. 46, № 9. P. 2437–2444.

- Won S., Seo B., Park J.M., Kim H.K., Song K.H., Min S.-H., Ha T.K., Park K. Corrosion behaviors of friction welded dissimilar aluminum alloys // Materials Characterization. 2018. Vol. 144. P. 652–660.
- Skupov A.A., Panteleev M.D., Ioda E.N. Microstructure and mechanical properties of V-1579 and V-1481 laser welds // Proceedings of VIAM. 2017. № 7. P. 7–7.
- 817. Ryabov D.K., Vakhromov R.O., Ivanova A.O. Effect of small addition of alloying elements with high solubility in aluminium on microstructure of ingots and cold-rolled sheets of Al-Mg-Sc alloy // Proceedings of VIAM. 2015 Janu. № 9. P. 5–5.
- 818. Сплав на основе алюминия: патент 2576286 РФ. № 2014119988/02; заявл. 19.05.2014; опубл. 27.02.16, Бюл. №6. 7 с.
- Gungor B., Kaluc E., Taban E., Sik A. Mechanical and microstructural properties of robotic Cold Metal Transfer (CMT) welded 5083-H111 and 6082-T651 aluminum alloys // Materials & Design. 2014. Vol. 54. P. 207–211.
- 820. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава 1579 в 0,5М растворе NaCl // Химическая технология. 2019. № 14. Р. 652–656.
- 821. Shi H., Tian Z., Hu T., Liu F., Han E.-H., Taryba M., Lamaka S.V. Simulating corrosion of Al₂CuMg phase by measuring ionic currents, chloride concentration and pH // Corrosion Science. 2014. Vol. 88. P. 178–186.
- 822. Guseva O., Schmutz P., Suter T., von Trzebiatowski O. Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54, № 19. P. 4514–4524.
- 823. Yan S., Chen H., Ma C., Nie Y., Wang X., Qin Q.H. Local corrosion behaviour of hybrid laser-MIG welded Al– Zn–Mg alloy joints // Materials & Design. 2015. Vol. 88. P. 1353–1365.
- Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Pt 1: Improved corrosion performance // Corrosion Science. 2015. Vol. 92. P. 118–126.
- Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Pt 2: Mechanistic investigations // Corrosion Science. 2015. Vol. 92. P. 127–135.
- Coelho L.B., Cossement D., Olivier M.-G. Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis // Corrosion Science. 2018. Vol. 130. P. 177–189.
- 827. Chen Y., Song X., Zhou J., Liu H., Yang Y. The study on the overall plasma electrolytic oxidation for 6061–7075 dissimilar aluminum alloy welded parts based on the dielectric breakdown theory // Materials. 2018. Vol. 11, № 1. P. 63.
- 828. Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Gonzalez J., Pardo A., Merino M.C. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2017. Vol. 27, № 7. P. 1439–1454.
- Dehnavi V., Shoesmith D.W., Luan B.L., Yari M., Liu X.Y., Rohani S. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 161. P. 49–58.
- Kasalica B., Radić-Perić J., Perić M., Petković-Benazzouz M., Belča I., Sarvan M. The mechanism of evolution of microdischarges at the beginning of the PEO process on aluminum // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 298. P. 24–32.
- 831. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A. et al. Study of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum composites // Metals. 2018. Vol. 8, № 6. P. 459.
- 832. Serdechnova M., Mohedano M., Bouali A., Höche D., Kuznetsov B., Karpushenkov S., Blawert C., Zheludkevich M. Role of phase composition of PEO coatings on AA2024 for *in-situ* LDH growth // Coatings. 2017. Vol. 7, № 11. P. 190.
- Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, № 12. P. 2897–2905.
- 834. Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, № 2. P. 672–693.
- 835. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Petkovic M., Kasalica B., Nedic Z., Zekovic L. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, № 10. P. 3258–3265.

- 836. Liu X., Wang S., Du N., Li X., Zhao Q. Evolution of the Three-Dimensional structure and growth model of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy // Coatings. 2018. Vol. 8, № 3. P. 105.
- 837. Sieber M., Simchen F., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys substrate effect on wear and corrosion performance // Metals. 2018. Vol. 8, № 5. P. 356.
- Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition // Corrosion Science. 2015. Vol. 101. P. 201–207.
- Bafaripoor M., Raeissi K., Santamaria M., Hakimizad A. The corrosion and tribocorrosion resistance of PEO composite coatings containing α-Al₂O₃ particles on 7075 Al alloy // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 349. P. 470–479.
- 840. Liu Y.-F., Liskiewicz T., Yerokhin A., Korenyi-Both A., Zabinski J., Lin M., Matthews A., Voevodin A.A. Fretting wear behavior of duplex PEO/chameleon coating on Al alloy // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 352. P. 238–246.
- Sung D., Kim D., Park J.-H., Kim Y., Chung W. Effect of composite PEO film containing titanium oxides on the corrosion resistance of Al 6061 alloy // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 698–702.
- 842. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Эффективная защита сварного соединения алюминиевого сплава 1579 от локального коррозионного разрушения // Морские интеллектуальные технологии. 2019. Vol. 3, № 3 (45). Р. 71–76.
- 843. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионная защита сварного соединения алюминиевого сплава // Химическая технология. 2019. № 13. Р. 636–640.
- 844. Патент РФ 2703087. Способ получения защитных антикоррозионных покрытий на сплавах алюминия со сварными швами / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. № 2019114977; заявл. 15.05.2019; опубл. 15.10.2019, Бюл. № 29.
- 845. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Corrosion mechanism of the 1579 Al alloy with welded joint protected by PEO and composite coatings: SVET and SIET studies // EUROCORR 2017 The Annual Congress of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress and Process Safety Congress 2017. 2017. 1–9 p.
- 846. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Electrochemical studies of the composite polymer-containing coating on the 1579 aluminium alloy with welded joint // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 369, № 1. P. 012015.
- 847. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Protective coatings on the 1579 aluminium alloy with welded joint for the offshore constructions // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2018. Vol. 2018-June. P. 321–326.
- 848. Golestani-Fard F., Bayati M.R., Zargar H.R., Abbasi S., Rezaei H.R. MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titania composite films: Formation stages and effect of the growth time // Materials Research Bulletin. 2011. Vol. 46, № 12. P. 2422–2426.
- 849. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Electrochemical impedance spectroscopy of oxide layers on the titanium surface // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. Vol. 41, № 8. P. 858–865.
- 850. Sobolev A., Kossenko A., Zinigrad M., Borodianskiy K. An investigation of oxide coating synthesized on an aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in molten salt // Applied Sciences. 2017. Vol. 7, № 9. P. 889.
- 851. Liu H., Pan W., Si F., Huang K., Liu Y., Liu J. Enhanced compressive property of Al composite foams at elevated temperatures via plasma electrolytic oxidation // Metals. 2018. Vol. 8, № 2. P. 118.
- 852. Akbari E., Di Franco F., Ceraolo P., Raeissi K., Santamaria M., Hakimizad A. Electrochemically-induced TiO₂ incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy // Corrosion Science. 2018. Vol. 143. P. 314–328.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion and microstructure of the aircraft aluminium alloy // Key Engineering Materials. 2019. Vol. 806. P. 64–69.
- 854. 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, № 16. P. 2615.
- 855. Peng Z., Li J., Sang F., Chen Y., Zhang X., Zheng Z., Pan Q. Structures and tensile properties of Sc-containing 1445 Al-Li alloy sheet // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 747. P. 471–483.
- 856. Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys // Acta Materialia. 2002. Vol. 50, № 16. P. 4021–4035.

- 857. Novotny G.M., Ardell A.J. Precipitation of Al₃Sc in binary Al–Sc alloys // Materials Science and Engineering A. 2001. Vol. 318, № 1–2. P. 144–154.
- 858. Yin Z., Pan Q., Zhang Y., Jiang F. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg based alloys // Materials Science and Engineering A. 2000. Vol. 280, № 1. P. 151–155.
- Ralston K.D., Fabijanic D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, № 4. P. 1729–1736.
- 860. Cavanaugh M.K., Birbilis N., Buchheit R.G., Bovard F. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys // Scripta Materialia. 2007. Vol. 56, № 11. P. 995–998.
- 861. Xia X. Precipitation and recrystallization in Al-Mn AA3104 alloy // Scripta Metallurgica et Materialia. 1993. Vol. 28, № 10. P. 1213–1218.
- Vlach M., Stulikova I., Smola B., Kekule T., Kudrnova H., Danis S., Gemma R., Ocenasek V., Malek J., et al. Precipitation in cold-rolled Al–Sc–Zr and Al–Mn–Sc–Zr alloys prepared by powder metallurgy // Materials Characterization. 2013. Vol. 86. P. 59–68.
- 863. Liu D., Wang J., Li J. Microstructures evolution and mechanical properties disparity in 2070 Al-Li alloy with minor Sc addition // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2018. Vol. 28, № 11. P. 2151–2161.
- Harada Y., Dunand D. Microstructure of Al₃Sc with ternary transition-metal additions // Materials Science and Engineering A. 2002. Vol. 329–331. P. 686–695.
- 865. Li Z., Zhang Z., Chen X.G. Effect of magnesium on dispersoid strengthening of Al–Mn–Mg–Si (3xxx) alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2016. Vol. 26, № 11. P. 2793–2799.
- 866. Liu K., Nabawy A.M., Chen X.G. Influence of TiB₂ nanoparticles on elevated-temperature properties of Al–Mn– Mg 3004 alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2017. Vol. 27, № 4. P. 771–778.
- 867. Lucadamo G., Yang N.Y.C., Marchi C.S., Lavernia E.J. Microstructure characterization in cryomilled Al 5083 // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 430, № 1–2. P. 230–241.
- Lyndon J.A., Gupta R.K., Gibson M.A., Birbilis N. Electrochemical behaviour of the β-phase intermetallic (Mg₂Al₃) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminium-magnesium alloys // Corrosion Science. 2013. Vol. 70. P. 290–293.
- 869. Ren L., Gu H., Wang W., Wang S., Li C., Wang Z., Zhai Y., Ma P. The microstructure and properties of an Al-Mg-0.3Sc alloy deposited by wire arc additive manufacturing // Metals. 2020. Vol. 10. P. 320.
- Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys : understanding, performance, and testing. John Wiley, 2010. 719 p.
- Wong T.W., Hadadzadeh A., Benoit M.J., Wells M.A. Impact of homogenization heat treatment on the high temperature deformation behavior of cast AZ31B magnesium alloy // Journal of Materials Processing Technology. 2018. Vol. 254. P. 238–247.
- 872. Wang Y., Zhou P., Peng Y., Du Y., Sundman B., Long J., Xu T., Zhang Z. A thermodynamic description of the Al–Co–Ni system and site occupancy in Co + AlNi₃ composite binder phase // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 687. P. 855–866.
- 873. Birbilis N., Buchheit R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys // Journal of The Electrochemical Society. 2005. Vol. 152, № 4. P. B140.
- 874. Huang Z.L., Wang K., Zhang Z.M., Li B., Xue H.S., Yang D.Z. Effects of Mg content on primary Mg₂Si phase in hypereutectic Al-Si alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. Vol. 25, № 10. P. 3197–3203.
- Linardi E., Haddad R., Lanzani L. Stability analysis of the Mg₂Si phase in AA6061 aluminum alloy // Procedia Materials Science. 2012. Vol. 1. P. 550–557.
- Wu K., Yuan X., Li T., Wang H., Xu C., Luo J. Effect of ultrasonic vibration on TIG welding-brazing joining of aluminum alloy to steel // Journal of Materials Processing Technology. 2019. Vol. 266. P. 230–238.
- 877. Ardeshiri A., Sohi M.H., Safaei A. Surface alloying of A2618 aluminum with silicon and iron by TIG process // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 310. P. 87–92.

Список условных сокращений и обозначений

Сокращение или условное обозначение	Значение
20	двойной брэговский угол при съемке РФА-спектра
8HQ	8-оксихинолин
AAC	атомно-абсорбционная спектроскопия
ABB	анодное выделение водорода
АПАВ	анионное поверхностно-активное вещество
ГФ-электролит	электролит, содержащий глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия
КВВ	катодное выделение водорода
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)
МДО	микродуговое оксидирование
НКЭ	насыщенный каломельный электрод
ОДЭ	отрицательный дифференц-эффект
ПВДФ	поливинилиденфторид
ПКЛ	поликапролактон
ПТФЭ	политетрафторэтилен
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СК	стеариновая кислота
СФ-электролит	электролит, содержащий ортосиликат и фторид натрия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИ	эффективность действия ингибитора
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема
Ab	бычий сывороточный альбумин
$A_{\rm p}$	площадь проекции упругого контакта при $F_{_{\mathrm{MAX}}}$
A _s	площадь контакта при $F_{\rm MAX}$
BM	base metal, основной металл
BSE	back-scattering electrons, обратно-рассеянные электроны
BTA	бензотриазол
<i>C</i> ₁	емкость внешнего слоя покрытия/пленки

Условные сокращения и символы

Сокращение или условное обозначение	Значение
C ₂	емкость внутреннего слоя покрытия/пленки
$C_{\rm dl}$	емкость двойного электрического слоя
Cell	клеточная линия фибробластов L929
CPE	constant phase element, элемент постоянного сдвига фаз
D	глубина проникновения индентора при $F_{_{\mathrm{MAX}}}$
D _c	глубина проникновения индентора, при которой он находится в контакте с материалом в ходе снятия нагрузки
DLD	direct laser deposition, метод лазерной порошковой наплавки
DMEM	или D-MEM, Dulbecco's modified Eagle's medium, модифицированная по Дульбекко среда Eagle
DW	дистиллированная вода
Ε	электродный потенциал
EBSS	Earle's balance salt solution, сбалансированный солевой раствор Earle
E _C	потенциал коррозии
EIS	электрохимическая импедансная спектроскопия
EPD	electrophoretic deposition, электрофоретическое осаждение
f	частота сигнала при снятии импедансного спектра
FBS	fetal bovine serum, фетальная (эмбриональная) бычья сыворотка
FCS	fetal calf serum, эмбриональная телячья сыворотка
$F_{_{ m MAX}}$	приложенная максимальная нагрузка
FSW	friction stir welding, сварка трением с перемешиванием
FZ	fusion zone, зона плавления
HA	гидроксиапатит
HAZ	heat affected zone, зона термического влияния
HBSS	Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса
H_{IT}	indentation hardness, твердость по восстановленному отпечатку
HEPES	4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота
HM	универсальная микротвердость (по Мартенсу)
HNT	halloysite nanotubes, галлуазитные нанотрубки
Ι	плотность тока
$I_{_{ m ahog}}$	общий анодный ток
I _{катод}	общий катодный ток
i _{a,max}	пиковые значения плотности анодного тока

Сокращение или условное обозначение	Значение	
i _{c.max}	пиковые значения плотности катодного тока	
I _C	плотность тока коррозии	
i,	плотность тока по оси z	
j	мнимая единица	
L	индуктивность	
LBL	layer-by-layer self-assembly technique, метод послойной самосборки	
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 по- крытия до подложки	
LDH	layered double hydroxide, двойные гидроксидные слои	
LEIS	local electrochemical impedance spectroscopy, локальная электрохимическая импеданеная спектроскопия	
LEV	метод Левенберга–Марквардта	
MEM	minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium, минималь- ная необходимая среда, среда для культивирования клеток млекопитающих	
Mg(8HQ) ₂	оксихинолинат магния	
MRSA	метициллинрезистентный золотистый стафилококк	
n	экспоненциальный коэффициент	
NPs	наночастицы	
OCP	потенциал разомкнутой цепи, метод измерения электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода	
OSP	optical scanning profiler method, оптическая сканирующая профилометрия	
ρ	плотность исследуемого материала	
PBS	phosphate buffered saline, фосфатно-солевой буфер	
PDP	потенциодинамическая поляризация	
PED	pulse electrodeposition, метод импульсного электроосаждения	
$P_{_H}$	скорость коррозионной деградации образца согласно волюмометрическому методу	
pH _{max}	максимальное значение локального рН в анодной области	
$\mathrm{pH}_{\mathrm{min}}$	минимальное значение локального pH в катодной области	
$P_{_{W}}$	скорость коррозионной деградации образца согласно гравиметрическому ме- тоду	
Q	коэффициент СРЕ или постоянная СРЕ	
Q_1	коэффициент СРЕ, описывающий емкость внешнего слоя покрытия/пленки	
Q_2	коэффициент СРЕ, описывающий емкость внутреннего слоя покрытия/пленки	

Сокращение или условное	Значение	
R	сопротивление	
R_{1}	сопротивление внешнего слоя покрытия/пленки	
R_{2}	сопротивление внутреннего слоя покрытия/пленки	
R _{ct}	сопротивление переносу заряда	
$R_{e'}, R_{s}$	сопротивление электролита	
$R_{\rm p}$	поляризационное сопротивление	
S_{a}	параметр шероховатости, среднее по площади арифметическое значение от- клонений профиля в пределах базовой линии	
SA	золотистый стафилококк (Staphylococcus aureus)	
Sal	салицилальдоксим	
SBF	simulated body fluid; жидкость, имитирующая по ионному составу плазму крови человека	
SE	secondary electrons, вторичные электроны	
SIET	scanning ion-selective electrode technique, метод сканирующего ионоселективного электрода	
SKP	scanning Kelvin probe method, метод сканирующего зонда Кельвина	
SKPFM	scanning Kelvin probe force microscopy, сканирующая атомно-силовая микро- скопия с зондом Кельвина	
SVET	scanning vibrating electrode technique, метод сканирующего вибрирующего зонда	
TIG	tungsten inert gas welding, сварка вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа	
TRIS	2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диол, $\rm C_4H_{11}NO_3$ (трис(гидроксиметил) аминометан, (HOCH_2)_3CNH_2)	
$V_{_{ m H}}$	скорость выделения водорода	
$V_{ m H_2}$	объем выделившегося водорода	
Y	модуль упругости, модуль Юнга	
Ζ	импеданс	
Z_{CPE}	импеданс элемента СРЕ	
α-MEM	minimum essential medium Eagle, alpha modification; минимальная необходи- мая среда Eagle, альфа-модификация	
β_{a}	тафелевский угол наклона анодного участка поляризационной кривой	

Сокращение или условное обозначение	Значение
β_{c}	тафелевский угол наклона катодного участка поляризационной кривой
ΔE	разница пиковых значений локальных потенциалов, измеренных между ка- тодными и анодными участками образцов
ΔG	свободная энергия Гиббса
Δi_{max}	максимальная разница плотности тока между значениями в анодной и катод- ной области образца
ΔpH	максимальная разница значений рН в анодной и катодной областях
ΔW	скорость потери массы материала при выдержке в коррозионной среде
θ	фазовый угол
$\sum V_{{ m H_2}}/S$	суммарный объем выделившегося водорода, нормированный на площадь по- верхности образца
χ^2	критерий хи-квадрат (статистический критерий для проверки гипотезы)
w	угловая частота
Z	модуль импеданса

Обозначения сформированных покрытий

Сокращение или условное обозначение	Значение
ГП-1ИА	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в ацетоне
ГП-1ИД	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане.
ГП-ИД	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина с последующим нанесением поликапролактона, растворенного в дихлорметане
ГП-1СП	гибридное покрытие, полученное в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П
ГП-2СП	гибридное покрытие, полученное путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П в результате последовательного нанесения защитных слоев.
ГФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия
КП-А	композиционное покрытие, сформированное методом ПЭО, без ингибитора, обработанное раствором поликапролактона в ацетоне с концентрацией 60 г/л

Сокращение или условное обозначение	Значение
КП-Д	композиционное покрытие, сформированное методом ПЭО, без ингибитора, обработанное раствором поликапролактона в дихлорметане с концентрацией 60 г/л
КП-П	композиционное покрытие, полученное двукратной обработкой образца с ПЭО-слоем в растворе поликапролактона в дихлорметане с концентрацией 60 г/л
КП-СВЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1:1.
КП-СЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-СД	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
ПЭО-И	базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина
ПЭО-покрытие, ПЭО-слой	покрытие (слой), сформированное методом плазменного электролитического оксидирования
ПЭО+УПТФЭ (1х, 3х)	композиционное покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующим нанесением УПТФЭ. 1х, 3х – кратность операции нанесения полимера
ПЭО+ПВДФ	композиционное покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующим нанесением поливинилиденфторида
ПЭО+8НQ	ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином
ПЭО+8НQ+УПТФЭ (1x, 3x)	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением УПТФЭ. 1х, 3х – кратность операции нанесения полимера
ПЭО+8НQ+ПВДФ	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением ПВДФ
СФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в электролите, содержащем ортосиликат и фторид натрия

Андрей Сергеевич Гнеденков

доктор химических наук, профессор Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, *asgnedenkov@mail.ru*



Автор и соавтор более 150 научных работ, в том числе более 10 авторских свидетельств и патентов.

Andrey S. Gnedenkov

Doctor of Chemistry, Professor of Russian Academy of Science, Leading Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, <u>asqnedenkov@mail.ru</u>

Author and co-author of more than 150 scientific papers, including more than 10 copyright certificates and patents.

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 500 научных работ, в том числе 60 авторских свидетельств и патентов.

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, <u>sls@ich.dvo.ru</u>

Author and co-author of more than 500 scientific papers, including 60 copyright certificates and patents.

Валерия Станиславовна Филонина

аспирант, младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, filonina.vs@gmail.com



Автор и соавтор более 10 научных работ, в том числе 3 авторских свидетельств и патентов.

Valeriia S. Filonina

Postgraduate student, Junior Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, *filonina.vs@gmail.com*

Author and co-author of more than 10 scientific papers, including 3 copyright certificates and patents.

Валентин Иванович Сергиенко

доктор химических наук, академик Российской академии наук, профессор, вице-президент РАН, председатель 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.

Valentin I. Sergienko

Doctor of Chemistry, Academician of Russian Academy of Science, Professor, Vice president of RAS, Chairman of the FEB RAS, Head at the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, <u>sergienkovi@yandex.ru</u>

Author and co-author of more than 400 scientific papers, including more than 20 copyright certificates and patents.

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 600 научных работ, в том числе более 60 авторских свидетельств и патентов.

Sergey V. Gnedenkov

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Science, Professor, Director, Head at the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, *svg21@hotmail.com*

Author and co-author of more than 600 scientific papers, including more than 60 copyright certificates and patents.

Научное издание

Гнеденков Андрей Сергеевич Синебрюхов Сергей Леонидович Филонина Валерия Станиславовна Сергиенко Валентин Иванович Гнеденков Сергей Васильевич

Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов

Отпечатано с оригинал-макета, выполненного в Институте химии ДВО РАН.

> Дизайн Н.И. Семячкина Редактор Г.Ф. Низяева Оператор верстки Т.Л. Пинчук

Подписано в печать 18.10.2022. Формат 70×100/16. Бумага офсет №1, плотность 80 г/м² Усл. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 34,4. Тираж 600 экз. Заказ № Т 661.

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