

На правах рукописи

ГНЕДЕНКОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ГЕТЕРОГЕННОЙ КОРРОЗИИ
МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Владивосток – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный консультант: доктор химических наук, доцент
Синебрюхов Сергей Леонидович

Официальные оппоненты: **Колмаков Алексей Георгиевич**
член-корреспондент РАН,
доктор технических наук
ФГБУН Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, заведующий лабораторией
прочности и пластичности металлических
и композиционных материалов и наноматериалов

Поляков Евгений Валентинович

доктор химических наук
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии
наук, заместитель директора

Грузнев Дмитрий Вячеславович

доктор физико-математических наук
ФГБУН Институт автоматизации и процессов
управления ДВО РАН, главный научный
сотрудник лаборатории технологии
полупроводников и диэлектриков

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «__» _____ 2021 г. в «__» часов на заседании
диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по
адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан «__» января 2021 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 материалами для применения в качестве функциональных и конструкционных материалов в авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности, где снижение веса имеет особое, порой первостепенное значение. Особое внимание в последнее время уделяется магниевым сплавам и в качестве перспективных биорезорбируемых материалов.

Тем не менее использование алюминиевых и магниевых сплавов ограничено их высокой коррозионной активностью и низкой износостойкостью. Одним из способов защиты металлов и сплавов от агрессивного воздействия окружающей среды является создание на их поверхности покрытий. Перспективным способом получения покрытий на металлах вентильной группы и их сплавах является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее формировать в водных электролитах на поверхности обрабатываемого материала слои, обладающие защитными свойствами и хорошей адгезией к подложке.

Для разработки способов создания надежной антикоррозионной, противозносной защиты функциональных и конструкционных материалов необходимо всестороннее исследование коррозионных процессов, протекающих на магнии и сплавах магния и алюминия (включая сварные соединения), в зависимости от конкретных условий эксплуатации. Локальные сканирующие методы (методы сканирующего вибрирующего зонда (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET)), используемые в данной работе, позволяют идентифицировать области зарождения коррозионного процесса, установить и изучить механизм деградации металлов и сплавов.

Степень разработанности темы исследования. Поиску путей расширения областей использования магния, алюминия и их сплавов посредством модификации поверхности изделий 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, проводимых с использованием локальных методов изучения гетерогенной поверхности, как и полученных практически значимых результатов, на сегодняшний день крайне мало.

Целью данной диссертационной работы является изучение механизма физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность материалов, на примере магниевых и алюминиевых сплавов, во взаимосвязи с их гетерогенностью (по составу, структуре и морфологии) на микроуровне и разработка способов направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий, расширяющих сферу практического применения изделий для различных областей промышленности.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- определить стадийность и эволюцию коррозионных процессов, протекающих на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах, с использованием комплекса современных электрохимических методов;
- установить взаимосвязь локальных коррозионных процессов материалов с их структурными и морфологическими особенностями и гетерогенностью по составу на микроуровне;
- установить особенности процессов пассивации/депассивации материалов в коррозионно-активных средах, включая простые хлоридсодержащие растворы и жидкости, имитирующие плазму крови человека;
- систематизировать полученные экспериментальные данные, провести анализ коррозионной стойкости функциональных материалов для установления необходимого уровня защиты формируемых покрытий в зависимости от условий эксплуатации;
- разработать способы формирования антикоррозионных многофункциональных покрытий на поверхности материалов с использованием метода плазменного электролитического оксидирования; изучить защитные свойства покрытий во взаимосвязи с их электрохимической активностью на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах.

Научная новизна:

- впервые с использованием локальных сканирующих электрохимических методов изучен механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов МА8 и ВМД10 в различных

средах на микроуровне; доказано влияние неоднородности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение; установлено снижение электрохимической активности магниевых сплавов в результате формирования защитного ПЭО-покрытия;

- разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (self-healing) при его повреждении; способ заключается в формировании покрытия методом ПЭО, импрегнировании ингибитором коррозии пористой части защитного слоя и последующей обработке его полимером; установлена зависимость эффективности ингибитора с морфологическими/структурными особенностями сформированных покрытий; установлен уровень защитных свойств, стадийность и механизм деградации сплава с самозалечивающимся покрытием на микро- и мезоуровне;

- впервые установлены электрохимическая активность магниевых сплавов МА8 и различие тенденций прохождения процесса коррозии на его поверхности в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl; установлены особенности формирования, гетерогенность по составу, морфология поверхностной пленки на магниевом сплаве *in vitro*, а также специфика деградации материала в различных средах; разработан способ формирования биоактивного композиционного покрытия на сплаве МА8 с использованием ПЭО и последующего электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена; установлен состав, морфологические особенности, локальное коррозионное поведение, защитные свойства и механизм деградации материала в среде МЕМ; доказано, что сформированное покрытие снижает его электрохимическую активность и обеспечивает биоактивность материала;

- установлена взаимосвязь между морфологической структурой, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки, без покрытий и с защитными покрытиями; установлено, что композиционные полимерсодержащие слои, получаемые на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала;

- впервые установлены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl; причины и особенности развития процесса коррозии в зоне сварного шва; 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.

Теоретическая и практическая значимость:

Полученные экспериментальные результаты развивают теоретические основы механизма коррозионной деградации материала на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах, а также позволяют установить 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 областях: авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике, имплантационной хирургии. В результате исследований, проводимых с использованием локальных электрохимических методов, выработаны режимы и способы нанесения покрытий, обеспечивающих контролируемый уровень антикоррозионной защиты металлов и сплавов.

Данная работа нацелена на решение задачи в рамках Стратегии научно-технического развития Российской Федерации – получить научные и научно-технические результаты, относящиеся к разработке «новых материалов», перспективных для применения в различных отраслях промышленности. Защитные покрытия на сплавах магния и алюминия увеличат эффективность использования обрабатываемых материалов.

Методология и методы исследования

В качестве **объектов исследования** были выбраны композиционные покрытия на магнии и сплавах магния и алюминия (включая сварные соединения), получаемые на основе ПЭО-слоев. В работе использовались следующие основные **методы** исследования: локальные и традиционные электрохимические, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, волюмометрический (на основании объема выделившегося при коррозии магниевых сплавов водорода) и гравиметрический анализ, испытания на воздействие соляного тумана, динамическая ультрамикротвердометрия, трибологические испытания, коррозионные тесты в условиях *in vitro*.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов, обусловленный влиянием их состава, специфики интерметаллидов на электрохимическое поведение образцов без

покрытия, с защитными ПЭО- и композиционным покрытиями на поверхности, снижающими на несколько порядков электрохимическую активность обрабатываемого материала.

2. Способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (self-healing) при его повреждении вследствие эксплуатации в агрессивной среде.

3. Закономерности изменения коррозионной активности сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl, обусловленные особенностями формирования состоящих из продуктов коррозии поверхностных слоев, их составом, структурой и морфологией. Механизм деградации материала в различных коррозионных средах.

4. Способ формирования биоактивного многофункционального композиционного покрытия на биорезорбируемых магниевых сплавах и образце магния, полученном по технологии лазерной порошковой наплавки (перспективной для изготовления персонализированных резорбируемых имплантатов), обеспечивающий повышение коррозионной стойкости имплантационного материала при сохранении его биоактивности, с контролируемой скоростью его резорбции. Взаимосвязь состава, морфологических и структурных особенностей, защитных свойств и механизма деградации материала в различных средах.

5. Закономерности коррозионного поведения и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 3 % растворе NaCl. Взаимосвязь состава и микроструктуры различных участков сварного соединения с их локальной электрохимической активностью. Способ защиты сварного шва от коррозии с использованием базового ПЭО-слоя и композиционного покрытия.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципа комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных экспериментов.

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на следующих всероссийских и международных научных и научно-технических конференциях: International Science and Engineering Fair (Intel ISEF, Indianapolis, USA, 2006); 21st International Conference on Surface Modification Technologies (STM 21, Paris, France, 2007); XII конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (ПДММ, Владивосток, Россия, 2009); VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2009); European Congress on Advanced Materials and

Processes (EUROMAT-2009, Glasgow, UK, 2009); 2nd Russian-Japanese Young Scientists Conference on Nanomaterials and Nanotechnology (Tokyo, Japan, 2010); 1 Молодежная школа-конференция студентов и аспирантов «Химия функциональных материалов» (ДВФУ, Владивосток, Россия, 2011); 1st Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2011); 18th International Corrosion Congress (ICC, Perth, Australia, 2011); The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry & Physics of Functional Materials (ASAM-3, Fukuoka, Japan, 2011); 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2013); European Corrosion Congress 2013 (Eurocorr, Estoril, Portugal), 2014 (Eurocorr, Pisa, Italy), 2015 (Eurocorr, Graz, Austria), 2017 (Eurocorr, Prague, Czech Republic); The 4th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry & Physics of Functional Materials (ASAM-4, Taipei, Taiwan, 2013), 19th International Corrosion Congress (ICC, Jeju, Korea, 2014); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2015); 25th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Kona, USA, 2015); 26th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Rodos, Greece, 2016); XX и XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016; Санкт-Петербург, Россия, 2019); 10th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (Тоха, Galicia, Spain, 2016); III Международная конференция «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, Россия, 2016); 2nd International Conference Advances in Functional Materials (AFM, Jeju, Korea, 2016); Первая Международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, Россия, 2017); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO, Vladivostok, Russia, 2017; Sochi, Russia, 2018), 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM, Kitakyushu, Japan, 2018); 28th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Sapporo, Japan, 2018), 10th International Conference on Material Technologies and Modeling (MMT, Ariel, Israel, 2018); The Fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2018); Fluoropolymers: research, production problems, new applications (Kirov, Russia, 2019); Convention on Exchange of Overseas Talents and the 21st Guangzhou Convention of Overseas Chinese Scholars in Science and Technology (Guangzhou, China, 2019); XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, Россия, 2019); 2nd IERI International Conference on Medical Physics, Medical Engineering and Informatics (ICMMI, Tokyo, Japan, 2019); Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-7, Beijing, China, 2019); VIII Международная конференция «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, Россия, 2019); 29th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Honolulu, Hawaii, 2019); XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2019); The Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2020).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 40 печатных работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, в том числе 25 статей, 12 материалов конференций, индексируемых WoS и/или Scopus, 3 патента РФ.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в постановке цели и задач, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении основной части исследований, обработке и анализе полученных экспериментальных данных, формулировке обобщений и выводов, написании статей, материалов конференций, оформлении патентов, выступлении с устными докладами на конференциях. Экспериментальные работы выполнены лично автором и под руководством автора совместно с коллегами.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений), 11 (Физико-химические основы химической технологии).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, списка сокращений и условных обозначений. Содержание диссертации изложено на 352 страницах машинописного текста, содержит 185 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 530 наименований.

Связь работы с Государственными программами и НИР. Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения», № гос. регистрации 01.2014.59476, АААА-А17-117030910084-4. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 14-33-00009, 17-73-10132, 19-73-00078, 20-13-00130), стипендии Президента РФ (СП-4917.2018.4).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования и степень ее разработанности, сформулирована цель и поставлены задачи диссертационной работы, показаны ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, указаны основные методы исследования, представлены сведения об апробации результатов работы, публикациях, а также структура диссертации.

В первой главе приведен критический анализ мировой научной литературы по перспективам применения сплавов магния и алюминия в различных областях, а также по разработке процессов и способов формирования на их поверхности защитных слоев на базе результатов комплексного исследования процессов коррозии. На основе анализа

литературных данных сделан вывод о неизученности механизма физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность материалов во взаимосвязи с их морфологической структурой и гетерогенностью на микроуровне, что сдерживает развитие способов направленного формирования многофункциональных покрытий, расширяющих область практического применения изделий из магниевых и алюминиевых сплавов (в авиастроении, ракетно-космической технике, автомобилестроении, имплантационной хирургии). Показана перспективность использования новейших локальных сканирующих электрохимических методов, а именно методов сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET), для идентификации и исследования электрохимических, в частности коррозионных, процессов на мезо- и микроуровне.

В этой связи представляется целесообразным всестороннее изучение механизма и гетерогенности протекания локальных электрохимических процессов на таких гетерогенных по составу и морфологии системах, как магниевые и алюминиевые сплавы (включая их сварные соединения), направленное на разработку новых гибридных композиционных покрытий путем импрегнирования полимера или ингибитора коррозии в поверхностную пористую часть ПЭО-слоя.

Во второй главе приведена характеристика исследуемых объектов, описаны способы подготовки материалов, методики экспериментальных исследований, методы, электролитические системы и режимы формирования базовых и композиционных (ингибитор-и/или полимерсодержащих) покрытий на поверхности сплавов магния МА8, ВМД10, чистого магния, полученного по аддитивной технологии, сплава алюминия 1579 (включая его сварное соединение). Представлен используемый в рамках данной исследовательской работы комплекс экспериментального оборудования и методы для изучения материалов и покрытий, для определения их химического состава и установления морфологической структуры, электрохимических и механических свойств, включая локальные (методы сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода) и традиционные (методы потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии) электрохимические методы, бесконтактную лазерную сканирующую профилометрию, рентгенофазовый и энергодисперсионный анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также сканирующую электронную и оптическую микроскопию; изложены методики анализа коррозионной устойчивости (методы гравиметрии и волюмометрии, климатические испытания в камере соляного тумана), способы изучения микротвердости, трибологических и адгезионных свойств.

В третьей главе представлены и обобщены экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов конструкционных магниевых сплавов, относящихся к двум системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10). Специфика результатов данного исследования заключается в установлении кинетики и механизма коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащей среде локальными и традиционными электрохимическими методами.

Влияние гетерогенности по составу на электрохимическую активность магниевых сплавов по данным метода SVET

С использованием метода сканирующего вибрирующего электрода, позволяющего измерить градиент потенциала или локальные изменения плотности тока посредством вибрирующего микроэлектрода, установлены формирование и эволюция во времени размера и формы областей электрохимической активности, обусловленной разницей потенциала структурных составляющих сплава (рисунок 1). Наличие в сплаве легирующих добавок приводит к образованию интерметаллических включений и вторичных фаз, обладающих более высоким потенциалом по отношению к α -фазе магния. В частности, коррозионное поведение сплава МА8 обусловлено влиянием церия, образующего с магнием фазы Mg_9Ce и $Mg_{12}Ce$, и примесей (Fe, Cu, Ni). В процессе интенсификации на анодных областях (представлены синим цветом) электрохимических реакций, обуславливающих коррозионную деградацию сплава магния, и пассивации катодных областей за счет образования поверхностной пленки наблюдается динамическое перераспределение потенциала по поверхности материала с увеличением времени его пребывания в агрессивной среде.

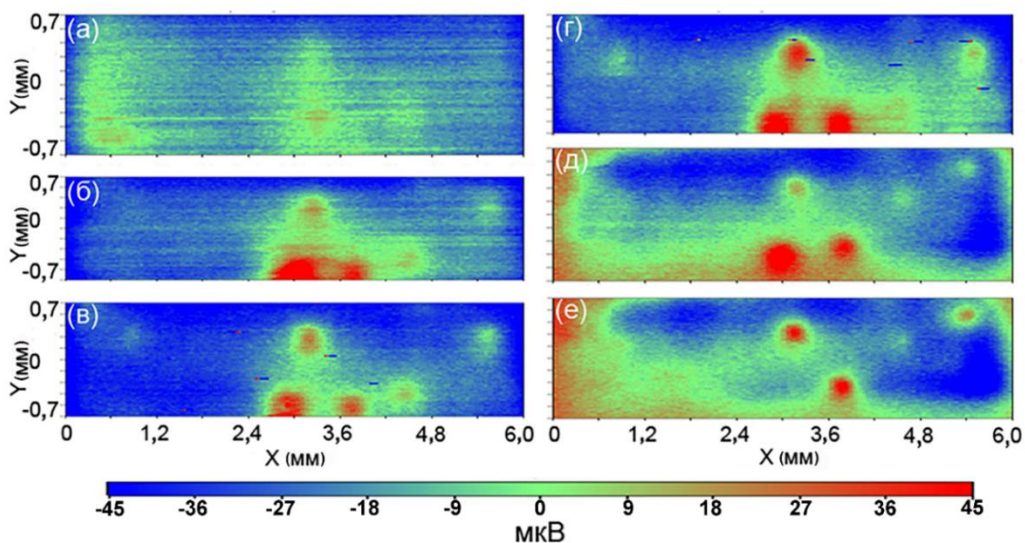


Рисунок 1 – SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния МА8 в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: а – 4 ч, б – 16, в – 32, г – 37, д – 49, е – 60 ч

Анализ экспериментальных данных показал, что кинетика развития коррозионного процесса и специфика распределения анодно-катодных областей на сплаве ВМД10 отличаются от таковых на сплаве МА8 (рисунок 2). Установлено, что для магниевых сплавов, относящихся к системам Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zn–Zr, характерно образование в процессе изготовления сплава следующих устойчивых фаз: MgZr, ZrZn₂, Zr₃Zn₂, Zr₄Zn, Mg₇Zn₃RE (RE – редкоземельный элемент). Потенциал Т-фазы (Mg₇Zn₃RE) на 100 мВ, а фазы Zr₄Zn на 180 мВ превышает потенциал прилегающей к ним матрицы магния (α -Mg). Таким образом, присутствующие в сплаве ВМД10 фазы Mg₇Zn₃Y и Zr₄Zn выступают локальными катодами в процессе коррозии, образуя характерные микрогальванопары с α -матрицей магния.

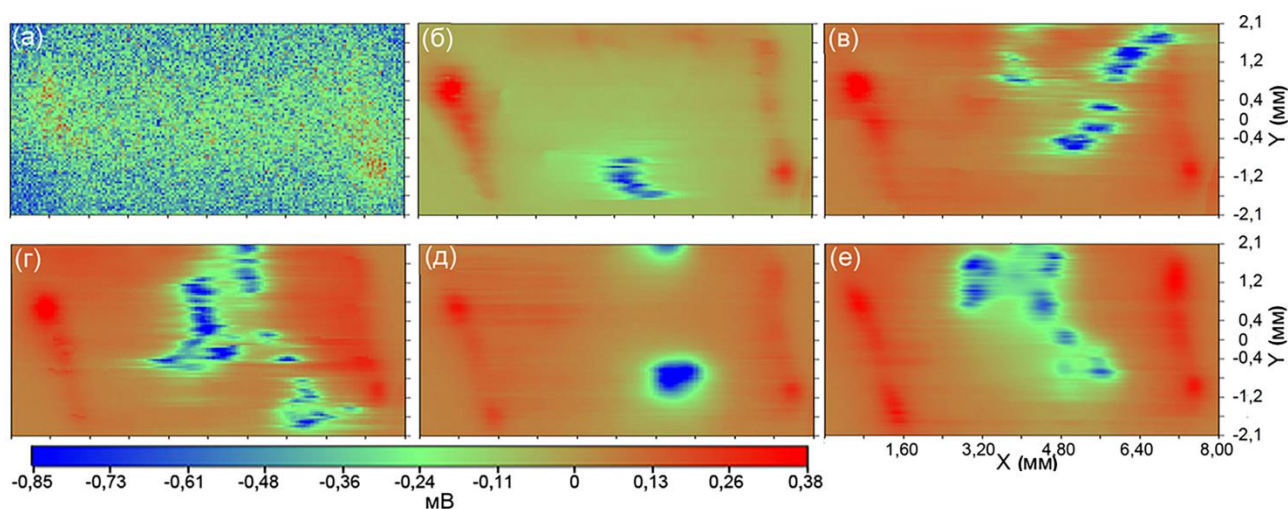


Рисунок 2 – SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния ВМД10 в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: а – 1 ч, б – 8, в – 15, г – 22, д – 44, е – 73 ч

Анализ разницы пиковых значений локальных потенциалов катодных и анодных участков образцов (ΔE) указывает на лучшую коррозионную стойкость сплава МА8 в агрессивной среде по сравнению со сплавом ВМД10. Величина ΔE для сплава МА8 в 13 раз меньше соответствующего значения для сплава ВМД10 (90 мкВ против 1230 мкВ). Коррозионный процесс на поверхности сплава ВМД10 протекает по границе катодных фаз (например, Т-фаза, Zr₄Zn) с интенсификацией активности локальных анодных областей, что вызывает более серьезную деградацию данного материала в сравнении со сплавом МА8.

Для дальнейшей детализации зон электрохимической гетерогенности сплава ВМД10 методом SVET проанализировали распределение плотности тока по поверхности данного материала. После 12 ч выдержки образца наблюдается интенсификация растворения анодных участков сплава с формированием питтинга на его поверхности. Плотность тока в анодной области достигает 350 мкА/см². С течением времени анодная активность начинает снижаться, и после 17 ч плотность тока достигает 21 мкА/см² (рисунок 3). В зоне питтинга отмечаются

близко расположенные катодные и анодные участки – гальванопары, способствующие растворению α -матрицы магния.

На основе полученных результатов установлено, что причиной инициации и интенсификации коррозионной активности исследуемых сплавов магния является формирование микрогальванопар на поверхности материала. Методом SVET установлено более высокое сопротивление процессу коррозии сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10. Причина данной коррозионной стойкости заключается в меньшем количестве вторичных фаз, находящихся в структуре сплава МА8. Вторичные фазы сплава МА8 также обладают большим потенциалом относительно основной матрицы магния. Однако электрохимическая активность вторичных фаз в составе сплава ВМД10 существенно выше, чем в составе сплава МА8.

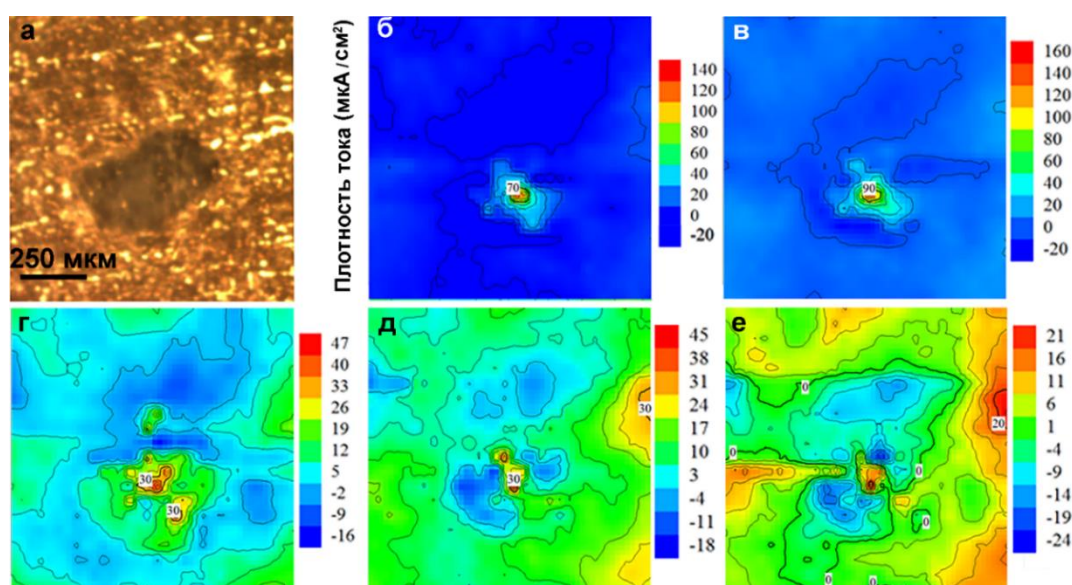


Рисунок 3 – Фотография исследуемой области питтинга (а) и эволюция распределения плотности тока по поверхности сплава ВМД10 после 13 (б), 14 (в), 15 (г), 16 (д) и 17 (е) часов выдержки в 0,05 М растворе NaCl

Коррозионная активность и износ магниевых сплавов с покрытием

С целью установления влияния ПЭО-обработки на электрохимические характеристики магниевых сплавов МА8 и ВМД10 были исследованы образцы без покрытия и с защитным ПЭО-слоем, сформированным в электролите, содержащем ортосиликат и фторид натрия (СФ-электролит). Согласно экспериментальным данным, полученным методами РФА и ЭДС, базовое ПЭО-покрытие состоит из внешнего пористого слоя, включающего преимущественно ортосиликат магния (Mg_2SiO_4) и оксид магния (MgO), и внутреннего, более компактного подслоя фторида магния (MgF_2).

Анализ коррозионного поведения магниевых сплавов методом потенциодинамической поляризации (PDP) в 3 % растворе NaCl показывает, что сплав МА8 обладает большим по

сравнению с ВМД10 поляризационным сопротивлением ($R_p = 1,8 \cdot 10^3$ против $1,2 \cdot 10^3$ Ом·см²) и для него характерны более низкие значения плотности тока коррозии ($I_c = 5,3 \cdot 10^{-5}$ А/см² против $7,5 \cdot 10^{-5}$ А/см²). ПЭО-обработка снижает электрохимическую активность сплавов: I_c уменьшается до $3,4 \cdot 10^{-7}$ и $5,7 \cdot 10^{-7}$ А/см², R_p увеличивается до $6,0 \cdot 10^4$ и $3,6 \cdot 10^4$ Ом·см² для МА8 и ВМД10 соответственно. Наличие в составе покрытия химически устойчивых соединений обуславливает повышение сопротивления материала коррозии.

SVET- и SIET-данные для образцов с защитным покрытием указывают на их низкую электрохимическую активность в начале выдержки в 0,05 М растворе NaCl: плотность анодного тока не превышает 1 мкА/см², локальный pH находится в диапазоне 7,0–7,6. С увеличением времени выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается формирование питтингов в защитном слое на электрохимически активных участках, зафиксированных методами SVET/SIET: плотность анодного тока в активных зонах достигает 180 мкА/см², значения pH через 20 ч выдержки сдвигаются в щелочной диапазон до 9,9.

Скорость коррозии исследуемых сплавов в 3 % растворе NaCl в течение 7 сут, определенная гравиметрическим (P_w) и волюмометрическим (P_H) способами, свидетельствует о более высокой коррозионной устойчивости в агрессивной хлоридсодержащей среде сплава МА8 ($P_w = 1,15$ мм/год; $P_H = 0,59$ мм/год) в сравнении со сплавом ВМД10 ($P_w = 5,05$ мм/год; $P_H = 1,89$ мм/год).

ПЭО-покрытия существенно снижают скорость деградации сплавов магния: P_H для сплава МА8 после ПЭО-обработки снизилось более чем на порядок, до 0,04 мм/год, для сплава ВМД10 – более чем в два раза, до 0,85 мм/год.

Импregnация пор ПЭО-покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) с последующей термической обработкой еще значительно снижает скорость деградации образцов: P_H для сплавов МА8 и ВМД10 с композиционными полимерсодержащими слоями после выдержки в 3 % растворе NaCl в течение 7 сут составила 0 мм/год. Трибологические испытания свидетельствуют о значительном снижении износа композиционных слоев на сплаве МА8 ($7,18 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием ($1,69 \cdot 10^{-3}$ мм³/Н·м). Высокие защитные свойства композиционного покрытия обусловлены, согласно данным СЭМ и ЭДС анализа поперечных шлифов, наличием УПТФЭ как в порах, так и на поверхности базового ПЭО-покрытия.

Локальными сканирующими методами SVET и SIET была установлена низкая электрохимическая активность образца с композиционным покрытием в 0,05 М растворе NaCl в течение 30 ч: значения плотности тока изменялись от 0,5 до –1 мкА/см², диапазон локальных значений pH был равен 7,1–7,3. Полученные результаты согласуются с результатами оценки антикоррозионных свойств образцов в условиях контролируемого воздействия соляного тумана в

течение 7 дней: на образце с композиционным покрытием коррозионно-активные зоны отсутствовали благодаря заполнению пор покрытия полимером.

Таким образом, установлен гетерогенный механизм развития коррозионной деградации сплавов МА8 и ВМД10, доказано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение, показано снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных слоев. 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.

В четвертой главе предложен оригинальный способ формирования на сплавах магния с помощью метода ПЭО и последующей импрегнации формируемого пористого слоя ингибитором коррозии композиционных покрытий, проявляющих свойства самозалечивания.

Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния

Базовое покрытие получено методом ПЭО на сплаве магния МА8 в водном СФ-электролите. В качестве ингибитора коррозии использовали 8-оксихинолин (8HQ). Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находится на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии. Анализ СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения ингибиторсодержащего покрытия показал, что средняя толщина покрытия составила 16 мкм.

Установлено улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении с материалом без защитного слоя и базовым ПЭО-покрытием. Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8HQ, имеет более высокое значение поляризационного сопротивления ($R_p = 420 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) в сравнении с образцами без защитного слоя ($R_p = 1,8 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) и с базовым ПЭО-слоем ($R_p = 60 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$). Значение плотности тока коррозии для ингибиторсодержащего покрытия составило 86 нА/см^2 , что в 1000 раз меньше, чем для образца без защитного покрытия (53 мкА/см^2), и почти в 10 раз меньше, чем для образца с базовым ПЭО-слоем (810 нА/см^2). Рассчитанное на основании данных PDP значение эффективности действия ингибитора (ЭИ) составило 75 %.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) подтвердила результаты PDP.

Значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца с ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раз выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на два порядка больше, чем для сплава без покрытия: $170 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ против 30 и $1,9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ соответственно (рисунок 4).

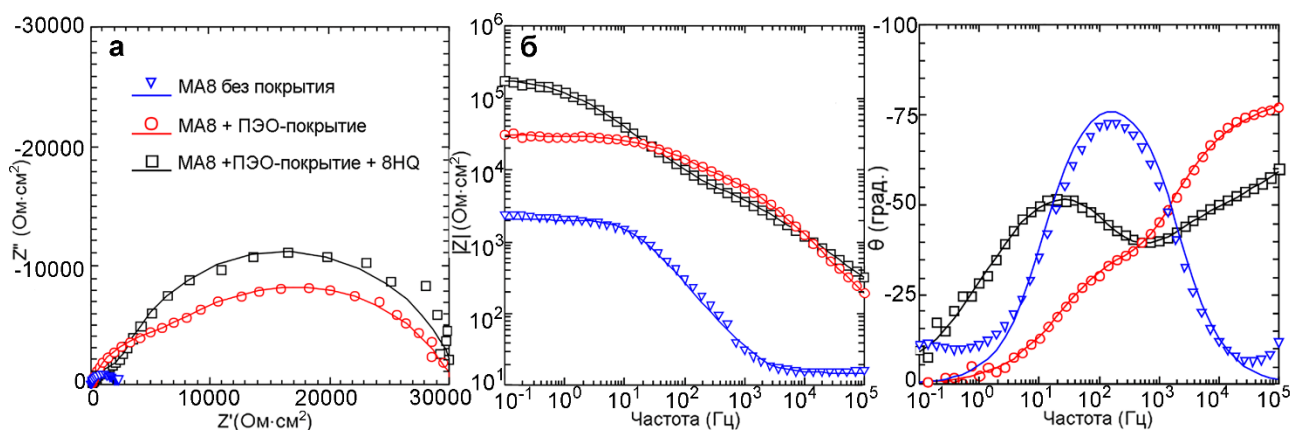


Рисунок 4 – EIS-спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3 % растворе хлорида натрия до поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Анализ данных электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) указывает на изменение границы раздела электрод/электролит в результате формирования композиционного ингибиторсодержащего покрытия.

Для образца без покрытия, за счет присутствия на поверхности сформированной в естественных условиях оксидно-гидроксидной пленки, импедансный спектр имеет одну временную константу, описываемую эквивалентной электрической схемой (ЭЭС) с одной $R-CPE$ -цепочкой (CPE – элемент постоянного сдвига фаз).

Импедансные спектры базового ПЭО-слоя и покрытия, содержащего ингибитор, характеризуются двумя временными константами, одна из которых отвечает за пористую, R_1-CPE_1 , другая – за беспористую, R_2-CPE_2 , часть ПЭО-слоя (R_2-CPE_2). По результатам моделирования EIS-спектров, вместе с увеличением геометрической толщины покрытия, импрегнированного 8HQ, и с уменьшением диаметра пор возрастает толщина беспористого подслоя за счет осаждения частиц ингибитора коррозии внутри пористой части защитного покрытия. Увеличение сопротивления электролита в порах указывает на снижение диаметра каналов пор и общее уменьшение количества дефектов на поверхности покрытия.

Импедансные спектры (рисунок 5), записанные после потенциодинамической поляризации образцов в диапазоне от $-1,8$ В до $-0,6$ В, активирующей анодное растворение, показали, что величина модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0,1$ Гц, составила для образца с ингибитором $26 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$, что значительно превышает величину данного параметра для образцов без покрытия ($0,13 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$) и с базовым ПЭО-слоем ($1,5 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$).

EIS-спектры, представленные на диаграмме Боде (зависимость фазового угла от частоты, рисунок 5б), для базового ПЭО-слоя характеризуются одной ярко выраженной временной константой, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия. Для покрытия, содержащего 8HQ, EIS-спектр по-прежнему

характеризуется двумя временными константами, что свидетельствует о более высоком коррозионном сопротивлении данного защитного слоя в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Полное сопротивление для базового ПЭО-слоя (R_1+R_2) после поляризационного воздействия снижается более чем в 30 раз (с 29 до 0,86 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$), для ингибиторсодержащего покрытия оно практически не изменяется (32 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$ до поляризации и 29 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$ после).

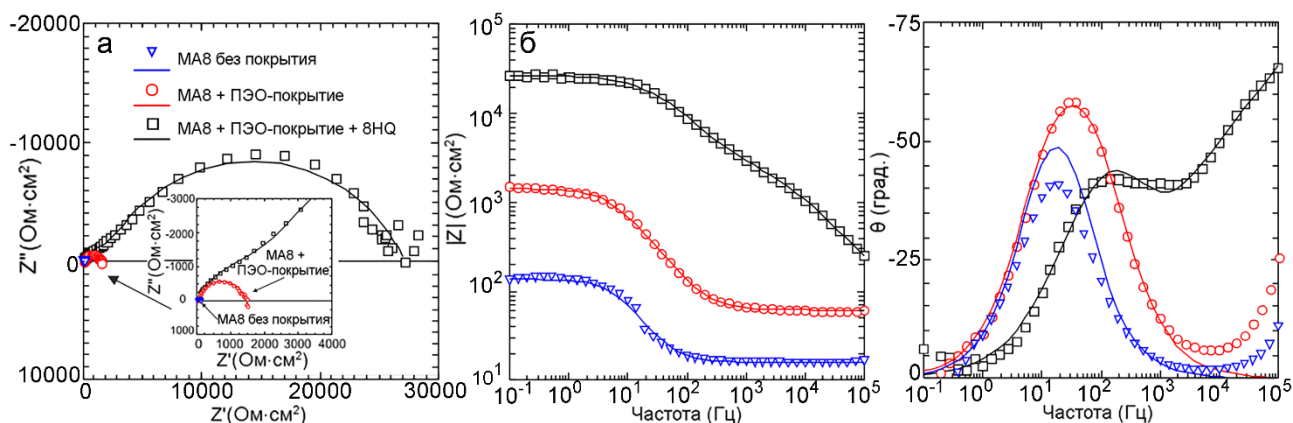


Рисунок 5 – EIS-спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3 % растворе хлорида натрия после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Из анализа вышеприведенных экспериментальных данных можно заключить, что импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать на магниевых сплавах покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах.

Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием: кинетика, механизм и защита

Активная антикоррозионная защита, обеспечиваемая ингибиторсодержащими покрытиями в сравнении с базовым ПЭО-слоем, была изучена локальными электрохимическими методами в области дефекта, искусственно сформированного для инициации локальной коррозионной активности и мониторинга процесса деградации при выдержке материала в 0,05 М растворе NaCl.

Для магниевое сплава с базовым ПЭО-слоем (рисунок ба) спустя 2 ч экспонирования максимальная разница между значениями плотности тока (Δi_{max}) в катодной и анодной зонах, установленная SVET, составила 100 $\text{мкА}/\text{см}^2$. Для ингибиторсодержащего покрытия коррозионный процесс (формирование анодной зоны) интенсифицировался только спустя 4 ч экспонирования (рисунок бб). Разность плотности тока, фиксируемого в катодной и анодной зонах, была равна $\Delta i_{max} = 3,2 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что на начальной стадии развития коррозионного процесса 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.

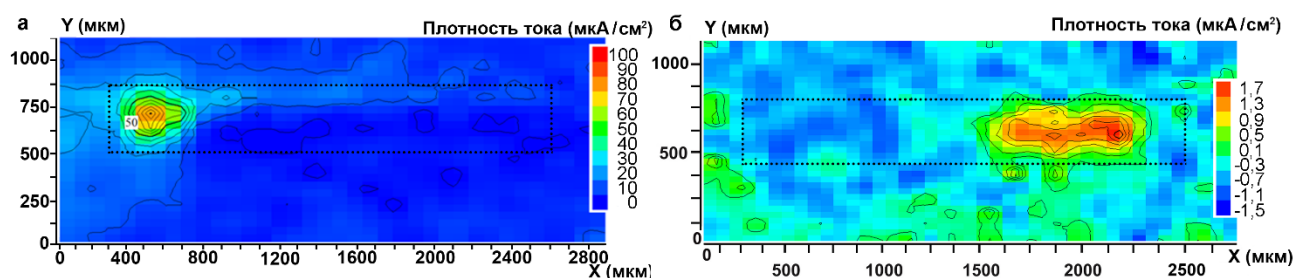


Рисунок 6 – Распределение локальной плотности тока на поверхности базового ПЭО-слоя (а) и ингибиторсодержащего покрытия (б) с дефектной зоной (зона царапины обозначена пунктиром) спустя 2 ч (а) и 4 ч (б) пребывания в 0,05 М растворе NaCl

Сформированные покрытия с ингибитором обеспечивают следующий механизм активной коррозионной защиты сплава магния. При повреждении покрытия начинается процесс коррозии и в результате протекания катодной полуреакции происходит увеличение pH (подщелачивание в катодной области за счет эмиссии OH^- -ионов). В данных условиях повышается растворимость 8HQ, импрегнированного в пористой части ПЭО-слоя, что приводит к его выходу из контейнера-поры. Затем ингибитор диффундирует в активную область и, взаимодействуя с ионами магния, образует защитную пленку оксихинолината магния MgQ_2 . Образующийся хелатный комплекс, адсорбируясь на поверхности и в порах, снижает коррозионную активность, при этом pH возвращается к нейтральным значениям (как до коррозионного процесса). Растворимость непрореагировавшего ингибитора понижается (8HQ слаборастворим в водных растворах при $\text{pH} = 7$), что говорит о его возможности в дальнейшем участвовать в создании защитного слоя при повторном повреждении покрытия, т.е. о возможности самовосстановления покрытия.

Методом SIET была установлена невысокая разность значений pH ($\Delta\text{pH} = 0,6$) в анодной и катодной зонах образца с самозалечивающимся покрытием спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl по сравнению с величиной $\Delta\text{pH} = 7,2$ для базового ПЭО-слоя. Полученный результат указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с ингибиторсодержащим покрытием в первые часы выдержки образца. Подавление анодной реакции приводит к снижению скорости эмиссии OH^- в коррозионную среду, и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия (рисунок 7) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8HQ даже после недельной выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Зона дефекта является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца, что

объясняется избытком несвязанных гидроксид-ионов (образованных при катодном процессе коррозии магния) в результате взаимодействия ионов магния с 8HQ.

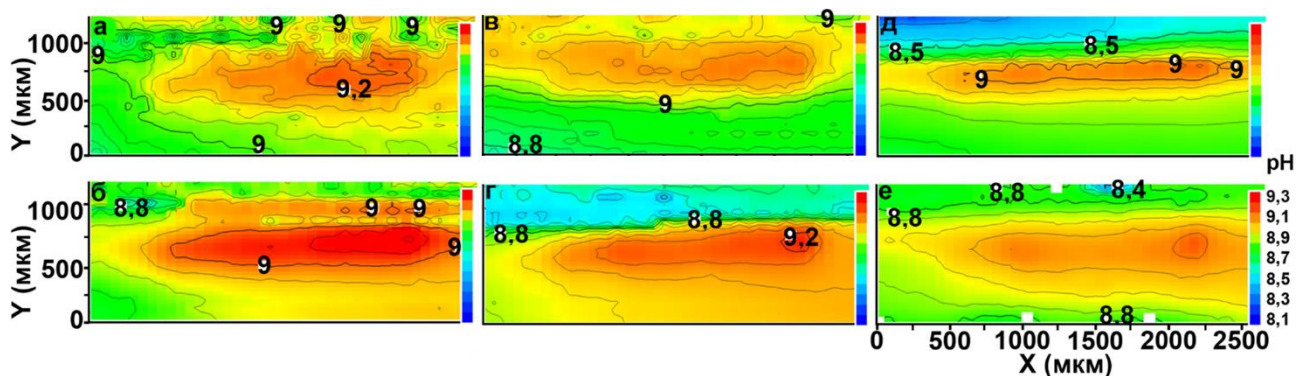


Рисунок 7 – Динамика распределения значений локального pH для образца с дефектом в ингибиторсодержащем покрытии при выдержке в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 (а), 3(б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 (е) суток

Глубина зоны дефекта для базового ПЭО-слоя после 2 сут выдержки возросла на 3 мкм, тогда как для ингибиторсодержащего покрытия спустя 7 сут выдержки она не изменилась, что свидетельствует о прохождении на поверхности образца с самозалечивающимся покрытием процессов, подавляющих коррозионную деградацию материала. Таким образом, локальными сканирующими методами установлен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия, и последующем хелатировании ионов магния.

Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов

С целью повышения коррозионных характеристик самозалечивающегося покрытия и снижения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора предложена дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8HQ ПЭО-покрытии.

Предварительно было сформировано две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в СФ-электролите, вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ). После импрегнации покрытий ингибитором были сформированы два вида гибридных покрытий: путем однократной (1х) и трехкратной обработки (3х) суспензией ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) в изопропанол; путем однократного окунания в 6 % раствор поливинилиденфторида (ПВДФ) в N-метил-2-пирролидоне.

Анализ импедансных спектров для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8HQ и обработанного полимером, указывает на повышение значений

модуля импеданса $|Z|$ во всем частотном диапазоне. Модуль импеданса увеличился в 3–8 раз (таблица 1).

Таблица 1 – Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя

Тип поверхности образца	СФ-электролит		ГФ-электролит	
	$ Z _{f=0,02 \text{ Гц}},$ Ом·см ²	$I_c,$ А/см ²	$ Z _{f=0,02 \text{ Гц}},$ Ом·см ²	$I_c,$ А/см ²
ПЭО	$3,0 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
ПЭО+8НQ	$1,7 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
ПЭО+УПТФЭ (1х)	$7,6 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
ПЭО+8НQ+УПТФЭ (1х)	$5,8 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^{-9}$
ПЭО+УПТФЭ (3х)	$7,4 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
ПЭО+8НQ+УПТФЭ (3х)	$3,4 \cdot 10^9$	$9,7 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^9$	$9,2 \cdot 10^{-12}$
ПЭО+ПВДФ	$4,8 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^{-11}$
ПЭО+8НQ+ПВДФ	$1,4 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{-11}$

8НQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия (ГФ-электролит) в 4 раза ($|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}} = 1,3 \cdot 10^4$ и $4,7 \cdot 10^4$ Ом·см² до обработки и после обработки соответственно), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (таблица 1). Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами покрытий показывают, что внедрение 8НQ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий (R_1+R_2) от 1,5 до 2800 раз.

Поляризационные кривые образцов с 8НQ находятся в зоне более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора (рисунок 8). Ток коррозии для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями, сформированными в СФ- и ГФ-электролитах (таблица 1), уменьшается в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно по сравнению с покрытиями без ингибитора. Наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

Согласно анализу экспериментальных данных, наилучшими защитными свойствами среди исследованных образцов обладают композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные импрегнированием ПЭО-слоя ингибитором и последующей трехкратной обработкой УПТФЭ.

После PDP-теста в составе покрытий, импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния, указывающего на взаимодействие ионов магния с 8НQ, что улучшает защитные свойства покрытий в сравнении с образцами без ингибитора.

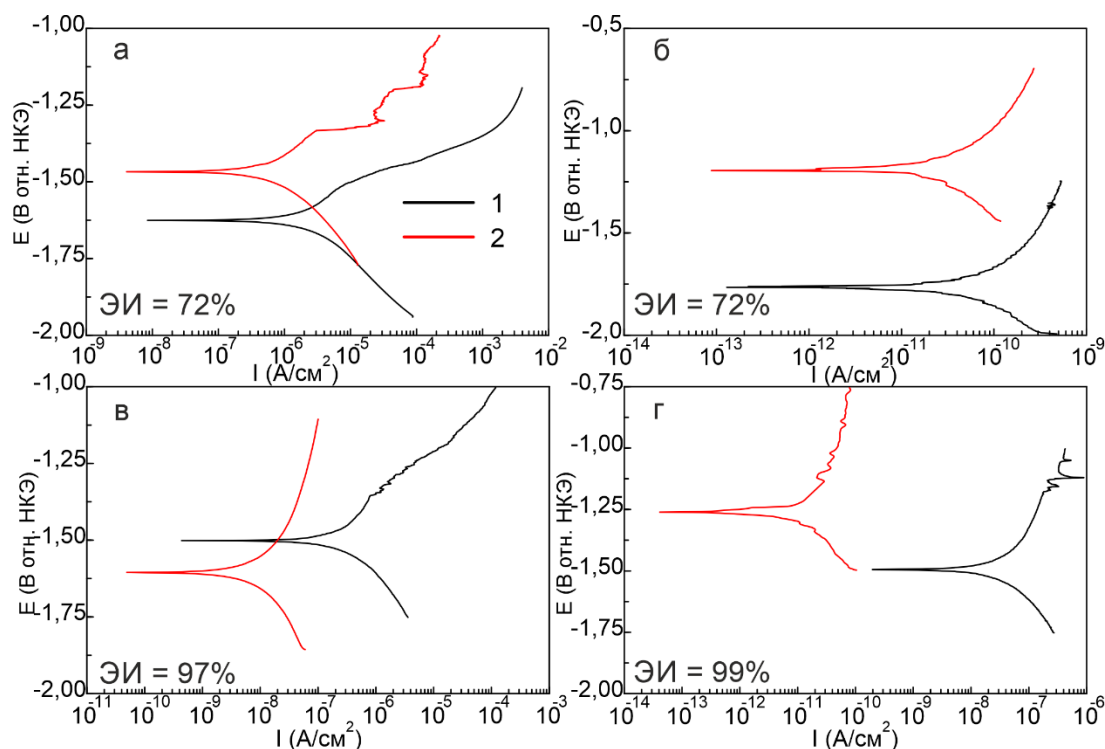


Рисунок 8 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: *а* – базовое покрытие, *б* – обработка ПВДФ, *в* – однократная обработка УПТФЭ, *г* – трехкратная обработка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

Установлено, что дополнительная обработка покрытия полимером (УПТФЭ, ПВДФ) 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 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований 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. Сформированные защитные композиционные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия существенно снижают плотность тока коррозии магниевое сплава в 3 % растворе NaCl (максимальное снижение – пять порядков в сравнении с базовым ПЭО-слоем), что указывает на перспективу создания покрытий нового поколения, расширяющих область применения электрохимически активных материалов.

В пятой главе поставлена задача изучить механизм локальной коррозии магния и его сплавов в сложных по составу физиологических растворах, например MEM (minimum essential medium – среда, по содержанию аминокислот соответствующая белковому составу культивируемых клеток человека; MEM используется для культивирования клеток

млекопитающих). Для сравнения с данной средой, содержащей органические компоненты, использовали 0,83 % раствор NaCl (концентрация Na^+ и Cl^- сопоставима с содержанием данных ионов в плазме крови человека). С целью установления возможностей применения магния и его сплавов для изготовления биорезорбируемых имплантатов (включая разработку способов формирования защитных покрытий) необходимо выявить особенности процесса их биодegradации на микроуровне.

SVET и SIET исследования коррозии сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток (MEM)

Анализ SVET/SIET-данных, полученных в течение 70 ч выдержки образца, показывает, что распределение плотности тока для образца в MEM более локализовано по сравнению с распределением плотности тока для образца в 0,83 % растворе NaCl. Более того, при выдержке в MEM образующиеся питтинговые участки со временем пассивируются, активируются новые области. Коррозионно-активные области, возникающие при помещении образца в раствор NaCl, остаются активными в течение всего периода пребывания образца в агрессивной среде. Средние значения локального pH для образца в MEM не превышали 8.

Анализ изменения во времени интегрированных по исследуемой поверхности общих измеренных катодных и анодных токов, суммы их модулей, а также пиков плотности анодного и катодного токов для образцов сплава магния МА8 в MEM и 0,83 % растворе NaCl выявил различные тенденции прохождения процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов в двух растворах. 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 (наличие органических компонент в составе MEM создает условия возможного заселения и пролиферации бактерий на поверхности образца) в нестерильных условиях, а также глюконовой кислоты, как продукта окисления присутствующей в MEM глюкозы.

Анализ изменения максимального и минимального значений локального pH (pH_{max} и pH_{min} соответственно) (рисунок 9а), показывает, что в MEM, из-за его сложного состава, наличия и взаимодействия органических и неорганических компонентов в растворе и на поверхности образца, не происходит типичного увеличения pH во время коррозии магниевых сплавов, которое наблюдается в 0,83 % растворе NaCl. Эти данные подтверждаются измерениями pH в объеме растворов MEM и 0,83 % NaCl в течение 70 ч выдержки образцов (рисунок 9б). В течение первых 4 ч после погружения образца pH в объеме 0,83 % раствора NaCl достиг 10,4 и в течение дальнейшей выдержки имел стабильное значение 10,8 до конца эксперимента. pH среды MEM не изменялся существенно со временем выдержки образца и имел среднее значение ($7,6 \pm 0,3$).

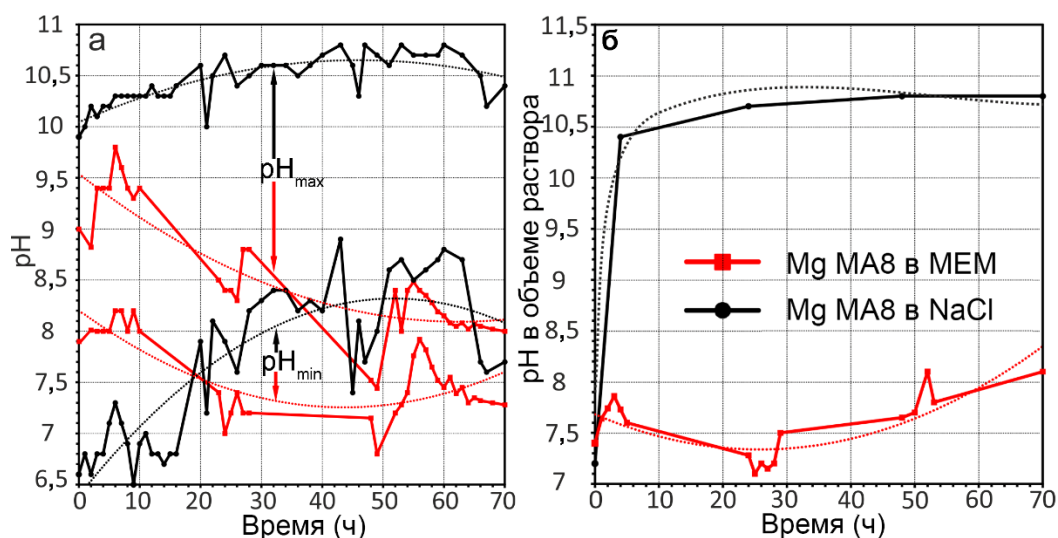


Рисунок 9 – Изменение pH_{max} и pH_{min} (а), ΔpH (б) и объемного pH (в) в течение 70 ч выдержки образцов в среде MEM и 0,83 % растворе NaCl

Коррозионную активность сплава оценивали методом волнометрии. Скорость выделения водорода была преимущественно выше для образцов в 0,83 % растворе NaCl в сравнении с образцами в MEM. Образование частично защищающего сплав слоя магнийзамещенного гидроксиапатита ($Ca_aMg_b(PO_4)_c(OH)_d$) стабилизирует локальный pH электролита ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава в среде для культивирования клеток. Глюконовая и молочная кислоты, образующиеся в MEM, компенсируют влияние ионов OH^- , выделяющихся в результате коррозии сплава, а также связывают катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Данные ЭДС-анализа позволили установить двухслойную структуру пленки, образовавшейся в MEM на сплаве магния МА8 (рисунок 10). Внешний и внутренний слои состоят из Ca-P и Mg-O продуктов соответственно. Рентгенофазовый анализ образца после 30 дней выдержки в MEM показал наличие кальций-магниевых фосфатов ($Ca_{2,89}Mg_{0,11}(PO_4)_2$, $Ca_{19}Mg_2(PO_4)_{14}$) в составе продуктов коррозии.

Топография поверхности Ca-P-содержащей пленки имеет особенности, на ней наблюдается сетка трещин, возникших в результате разрушения поверхностного слоя и развития процесса коррозии под ним (рисунок 10). В соответствии с данными ЭДС-спектра отношение Ca/P 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 Ca^{2+} ионами Mg^{2+} и/или фосфатных групп карбонатными группами. Образующиеся во время коррозии сплава магния МА8 гидроксид-ионы расходуются на формирование гидроксиапатитоподобных соединений, и интенсивность образования пленки $Mg(OH)_2$ существенно снижается в результате сложного химического равновесия на гетерогенной границе с электролитом.

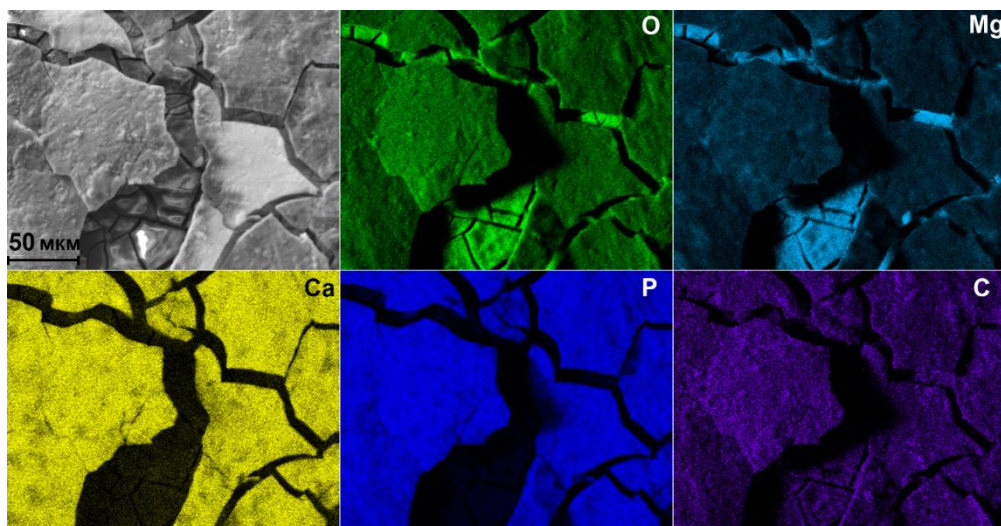
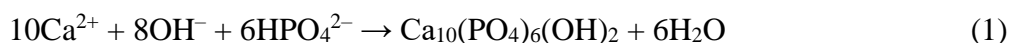


Рисунок 10 – СЭМ-изображение поверхности образца из магниевого сплава МА8 после выдержки в среде МЕМ в течение 30 дней и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (О, Mg, Ca, P, C) в этой области

Образование гидроксиапатита (реакция 1) обуславливает стабилизацию локального pH (на значениях ниже 9,0), что было зарегистрировано методом СИЕТ.



Установлено, что обновление МЕМ каждые 12 ч проведения коррозионных испытаний приводит к уменьшению скорости коррозии сплава МА8 за счет пополнения состава среды такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- и Mg^{2+} , стимулирующими рост слоя гидроксиапатитоподобных продуктов; снижения скорости роста бактерий на поверхности магниевого сплава и в среде МЕМ; невысокой концентрации молочной и глюконовой кислот, образующихся в растворе и снижающих pH среды.

Электрохимическое поведение сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих

С использованием методов EIS, PDP проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl. Были установлены более высокие защитные свойства продуктов коррозии на поверхности сплава в МЕМ, 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 МЕМ ($7,3 \text{ мкА/см}^2$), чем для образца в растворе NaCl (18 мкА/см^2). Значение скорости коррозии, рассчитанное по PDP-кривым (с использованием I_c) для сплава магния в МЕМ и 0,83 % растворе NaCl, составило 0,17 и 0,41 мм/год соответственно. После 30-дневной выдержки скорость коррозии, рассчитанная по потере массы образца: в МЕМ ($0,15 \pm 0,02$) мм/год, или ($0,07 \pm 0,01$) $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, а в растворе NaCl ($0,19 \pm 0,02$) мм/год, или ($0,09 \pm 0,01$) $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, – была ниже,

чем определенная для тех же образцов электрохимическими измерениями после 1 ч пребывания в хлоридсодержащей среде. Эти различия связаны с особенностями коррозии магния, происходящей в разных условиях.

Различие тенденций развития процесса коррозии на магниевом сплаве МА8 в двух средах было подтверждено путем моделирования экспериментальных результатов, полученных методом EIS с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем.

Анализ EIS-спектров для образца сплава магния в растворе NaCl (рисунок 11) показал наличие одной временной константы, а также тенденцию снижения емкости C_1 и роста R_1 (емкость и сопротивление пленки продуктов коррозии), что соответствует образованию на поверхности сплава магния частично защищающей пленки продукта коррозии $Mg(OH)_2$.

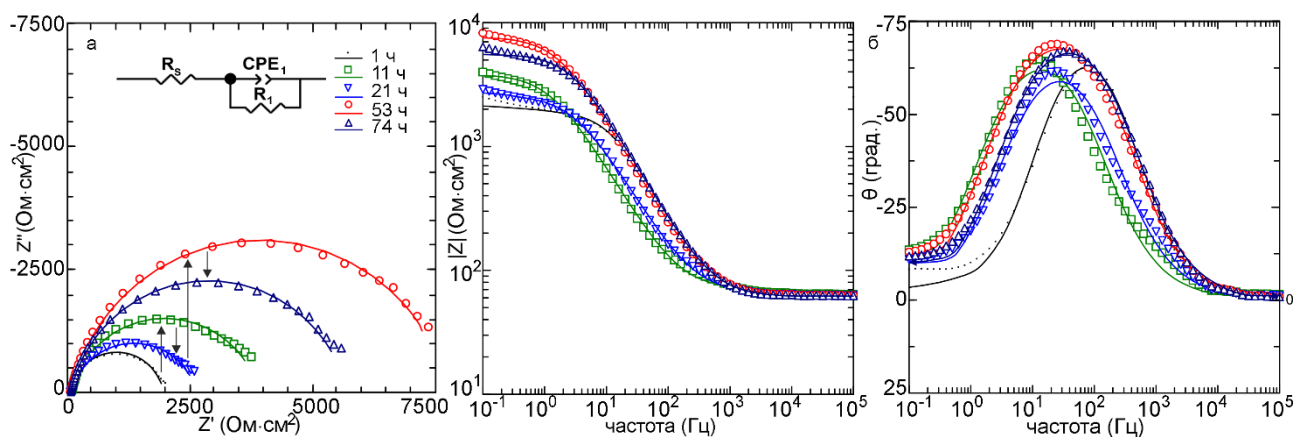


Рисунок 11 – Изменение EIS-спектров (диаграмма Найквиста (а), диаграммы Бode (б)) в течение выдержки образца из магниевом сплава МА8 в растворе NaCl. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (вставка)

На спектрах для образца сплава МА8 в МЕМ (рисунок 12) присутствуют две временные константы. Это означает, что поверх пленки $Mg(OH)_2$ формируется дополнительный плотный слой продуктов коррозии. Этот слой обладает более высокими защитными свойствами, обеспечивая замедление процесса деградации магниевом сплава в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl.

Для образца в МЕМ были установлены периоды формирования и разрушения слоя продуктов коррозии переменного состава, обусловленные концентрацией компонентов МЕМ, участвующих в реакциях. Снижение емкости внешнего (C_1) и внутреннего (C_2) коррозионных слоев для образца в МЕМ в течение 54 ч выдержки свидетельствует об увеличении толщины этих слоев, состоящих из продуктов коррозии, и, как следствие, снижении скорости деградации материала (рисунок 13). Через 54 ч параметры C начинают увеличиваться, что является показателем разрушения коррозионной пленки. Изменение значений сопротивления

внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев во время выдержки образца (рисунок 13) подтверждает повышение защитных свойств поверхностной пленки (в результате уменьшения общего количества дефектов на поверхности) в течение 54 ч и деградацию защитного слоя после 54 ч.

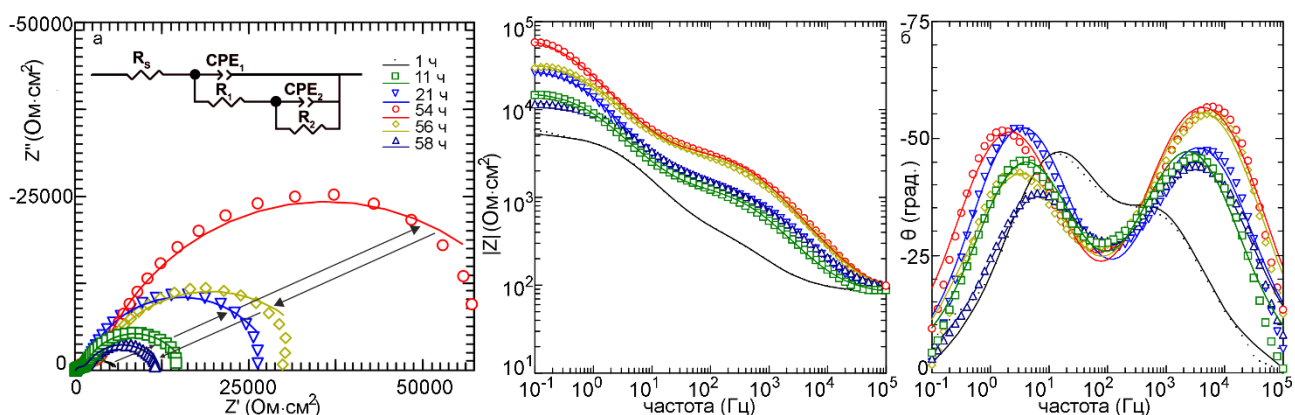


Рисунок 12 – Изменение EIS-спектров (диаграмма Найквиста (а), диаграммы Бode (б)) со временем для образца из магниевого сплава МА8 в среде МЕМ. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (вставка)

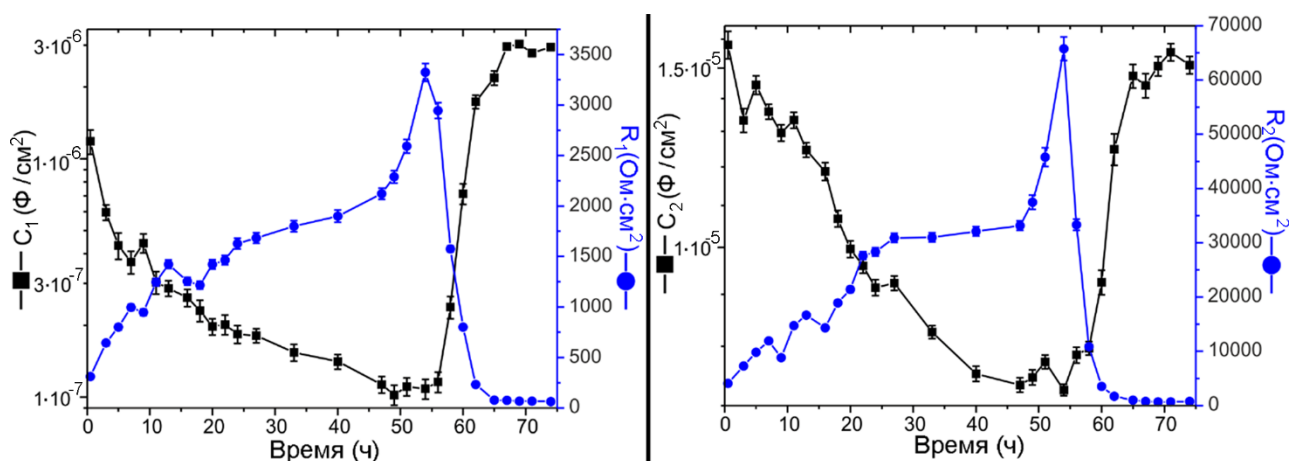


Рисунок 13 – Изменение расчетных параметров емкости и сопротивления слоев продуктов коррозии (C_1 , C_2 , R_1 и R_2) для образца в течение 74 ч выдержки в растворе МЕМ

Анализ изменения электродного потенциала и модуля импеданса (измеренного на низкой частоте) показывает, что процессы формирования и разрушения пленки периодически чередуются. Периоды роста и деградации коррозионной пленки продолжаются до тех пор, пока не будут израсходованы компоненты МЕМ, участвующие в формировании кальций-фосфатного слоя, HPO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} . По результатам моделирования EIS-данных, общее сопротивление (R_1+R_2) пленки, сформированной в МЕМ, было равно 69,3 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, что в 9 раз выше, чем сопротивление поверхностной пленки, образованной в растворе NaCl (7,7 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ через 53 ч выдержки). Это говорит о более высоких защитных свойствах пленки из осажденных продуктов коррозии на поверхности сплава магния МА8 в среде МЕМ по

сравнению с пленкой, образованной в растворе NaCl. Такое поведение объясняется постепенным ростом слоя магнийзамещенного гидроксиапатита, частично защищающего магниевый сплав от коррозионного разрушения.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) образцов после 30 дней выдержки в среде MEM выявил пики, ответственные за валентные колебания связи (O–H) в $\text{Mg}(\text{OH})_2$, валентные колебания гидроксильной (–OH) группы, а также HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} функциональных групп. Выраженная полоса при 960 см^{-1} , связанная с симметричным валентным колебанием (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы, подтверждает образование гидроксиапатита.

Взаимодополняющие результаты данных комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализа показали, что соединения $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуют внутренний подслой продуктов коррозии, тогда как соединения $\text{Ca}_x(\text{H}_y\text{PO}_4)_z$ (включая гидроксиапатит или магнийзамещенный гидроксиапатит) входят в состав внешнего слоя. Высокая концентрация углерода в верхнем слое пленки обусловлена образованием MgCO_3 и сорбцией органических компонентов MEM на поверхности материала.

Предложен возможный механизм коррозии сплава магния МА8 в среде MEM, включающий три стадии эволюции состава продуктов коррозии: активация поверхности / рост пленки (в течение 40 ч образуется тонкая пленка, состоящая в основном из Ca-, P-, O-содержащих соединений), ее частичная деградация (растрескивание Ca–P-слоя; проникновение агрессивной среды к сплаву магния; появление участков, заполненных гидроксидом магния; формирование внутреннего подслоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$), формирование внешнего углеродсодержащего слоя за счет сорбции органических веществ (например, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ – глутамин, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ – аргинин и т.д.) и образования MgCO_3 (рисунок 14).

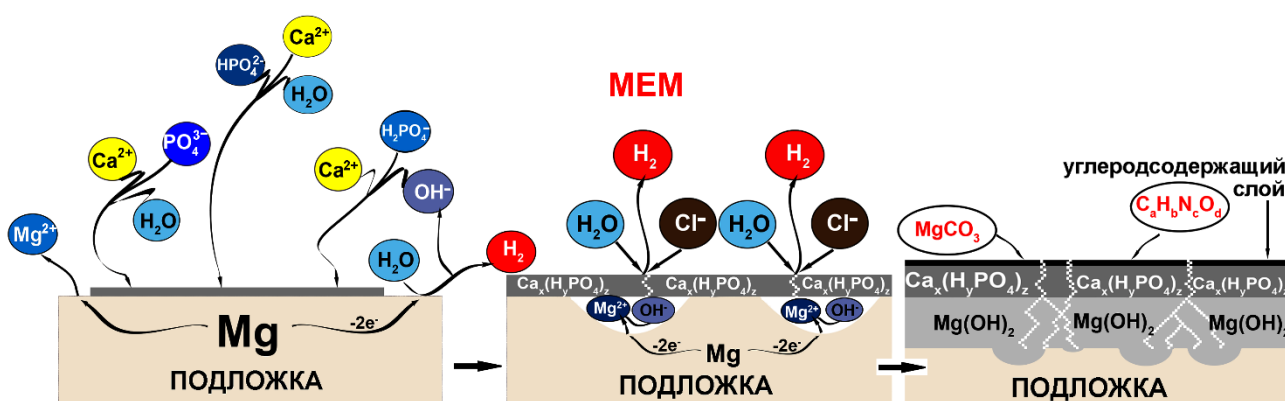


Рисунок 14 – Схематическое изображение возможного механизма коррозии сплава магния МА8 в MEM

Для корреляции возможных реакций, протекающих на поверхности сплава Mg в MEM, со значениями локального pH была построена и проанализирована зависимость значений

логарифма концентрации ионов и соединений как функции от рН для исследуемой системы (рисунок 15).

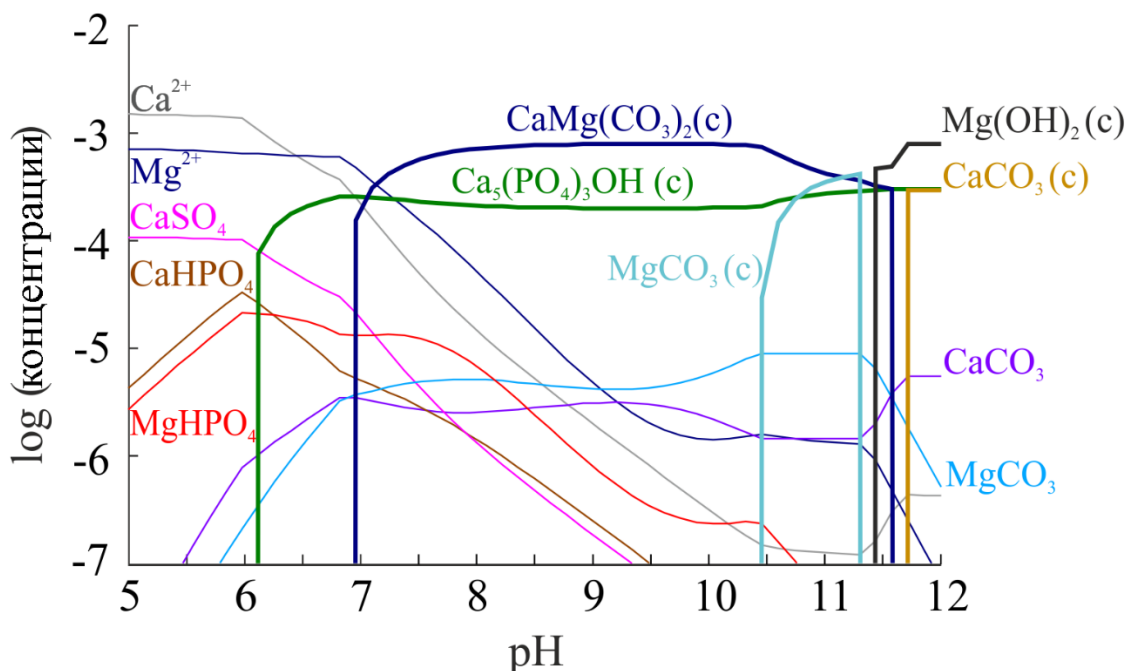


Рисунок 15 – Значения логарифма концентрации неорганических компонентов МЕМ и их производных как функции от рН

Анализ результатов указывает на термодинамическую вероятность образования $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, MgCO_3 , и CaCO_3 . Данные соединения стабильны в диапазоне рН 7–9. В процессе выдержки сплава магния в МЕМ концентрация ионов Mg^{2+} увеличивается, особенно вблизи поверхности образца, что приводит к смещению равновесия, и образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит при более низком рН, чем указано на рисунке 15.

Контроль процессов биodeградации магниевого сплава с использованием ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий

Исследование, представленное в этом разделе, направлено на разработку физико-химических основ и методов формирования многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий на поверхности сплавов магния, снижающих скорости биodeградации Mg-содержащих материалов и обеспечивающих их контролируемую резорбцию для персонализированной ортопедии. В данных экспериментах образцы из магниевого сплава МА8 обрабатывали методом ПЭО в ГФ-электролите. Согласно РФА-анализу ПЭО-слой состоит из MgO , Mg_2SiO_4 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (НА) и $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$. Кроме того, был использован метод электрофоретического осаждения УПТФЭ (EPD), обеспечивающий высокую защиту образцов сплава магния наряду с сохранением биофункциональности ПЭО-слоев, содержащих гидроксиапатит.

Результаты экспериментов показали, что лучшими защитными свойствами обладает композиционное полимерсодержащее покрытие: $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$ в сравнении с $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ – для сплава с базовым ПЭО-слоем и с $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ для сплава без покрытия. После 96 ч выдержки образца в МЕМ полное сопротивление (R_1+R_2) ПЭО-покрытия было равно $22,3 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, тогда как сопротивление композиционного покрытия более чем на 5 порядков выше – $4,2 \text{ ГОм} \cdot \text{см}^2$. По результатам волюмометрических исследований, скорость коррозии образца с композиционным покрытием в 7 и 2 раза ниже, чем для образца без покрытия и образца с ПЭО-покрытием соответственно: $(0,006 \pm 0,002) \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ ($(0,013 \pm 0,003) \text{ мм/год}$) против $(0,042 \pm 0,009) \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ ($(0,09 \pm 0,02) \text{ мм/год}$) и $(0,015 \pm 0,002) \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ ($(0,031 \pm 0,005) \text{ мм/год}$) (рисунок 16).

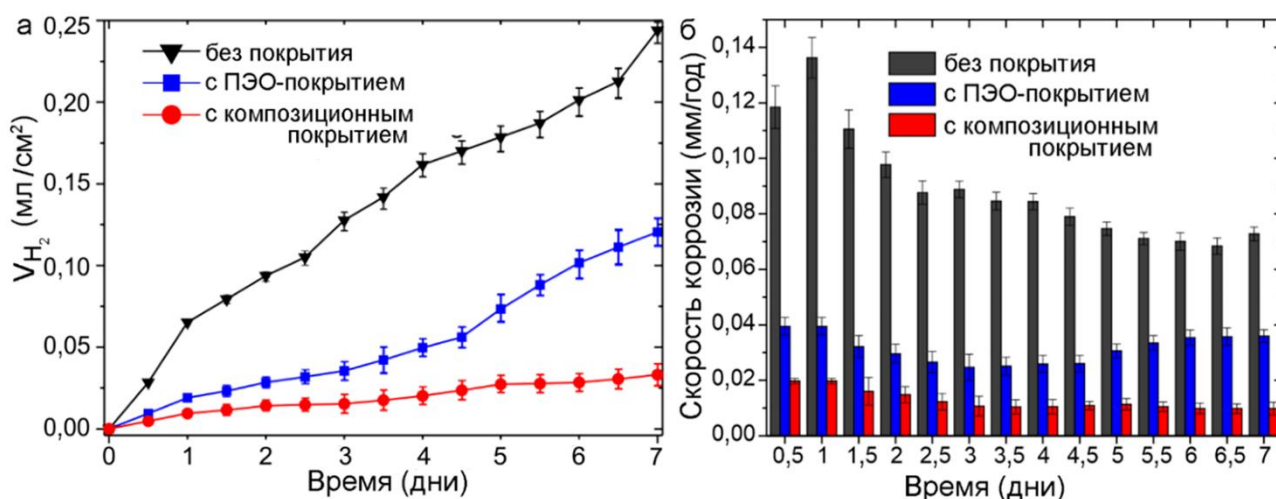


Рисунок 16 – Изменение во времени нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (а) и скорости деградации (б) для магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в течение 7 дней выдержки в среде МЕМ

На рисунке 17 изображена схема границы раздела электрод/электролит и использованные ЭЭС для базового ПЭО-слоя и полимерсодержащего покрытия на разных стадиях его деградации. УПТФЭ проникает внутрь пор, образуя дополнительный барьерный слой и повышая гомогенность поверхности покрытия. Механизм коррозии связан с частичным разрушением композиционного слоя и запечатыванием пор ПЭО-покрытия коррозионными продуктами. Результаты моделирования спектров EIS свидетельствуют о деградации и удалении этих продуктов из пор в процессе выдержки образца. Стадии роста и разрушения слоя продуктов коррозии внутри пор на границе раздела покрытие/подложка будут повторяться, пока не произойдет коррозия образца, как в среде NaCl, за счет полного расходования компонентов МЕМ.

СЭМ и анализ топографии поверхности ПЭО и композиционных покрытий, выполненный методом бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии, выявили, что

EPD-обработка снижает шероховатость покрытия и делает поверхность более гладкой по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Параметр шероховатости S_a , (среднее по площади арифметическое значение отклонений профиля в пределах базовой линии) составил $(10,8 \pm 0,9)$ мкм для ПЭО-слоя и $(7,8 \pm 0,5)$ мкм для полимерсодержащего покрытия.

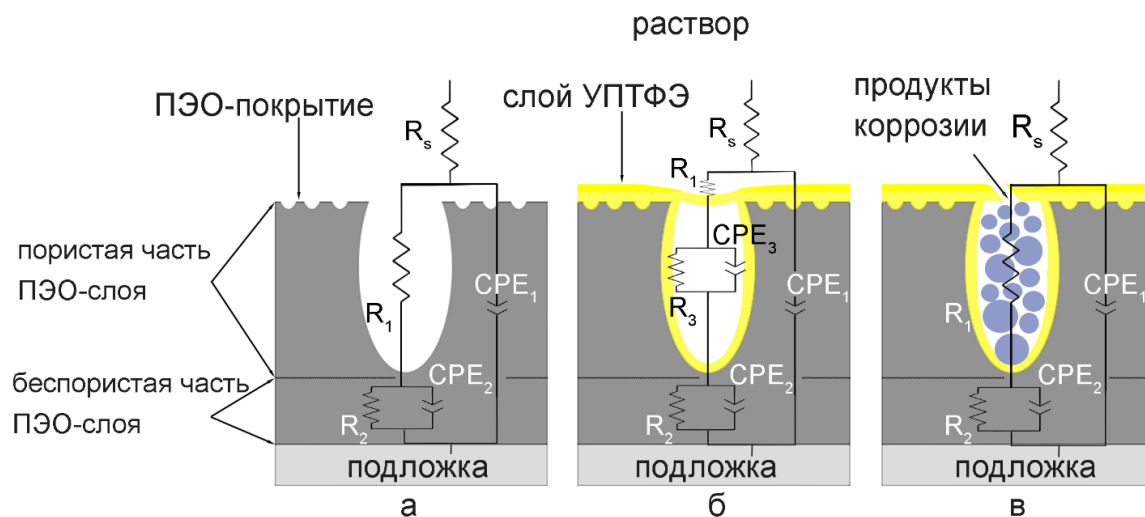


Рисунок 17 – Схема границы раздела электрод/электролит и используемые ЭЭС для базового ПЭО-слоя (а) и полимерсодержащего покрытия до (б) и после деградации (в)

Запечатывание пор в базовом ПЭО-слое с помощью УПТФЭ было подтверждено характером распределения фтора в поперечном шлифе покрытия (рисунок 18). Исследование поперечного шлифа образца после 7-дневной выдержки в среде МЕМ показало, что EPD-метод нанесения полимера на материал после ПЭО-обработки улучшает морфологию покрытия и делает деталь с покрытием более устойчивой к коррозионной деградации.

Данные СЭМ и ЭДС свидетельствуют также о высокой концентрации в составе данного покрытия (рисунок 18) таких элементов, как Са и Р, необходимых для биоактивности имплантата. Более того, покрытие содержит в своем составе гидроксиапатит, способствующий повышению скорости остеогенеза в период реабилитации.

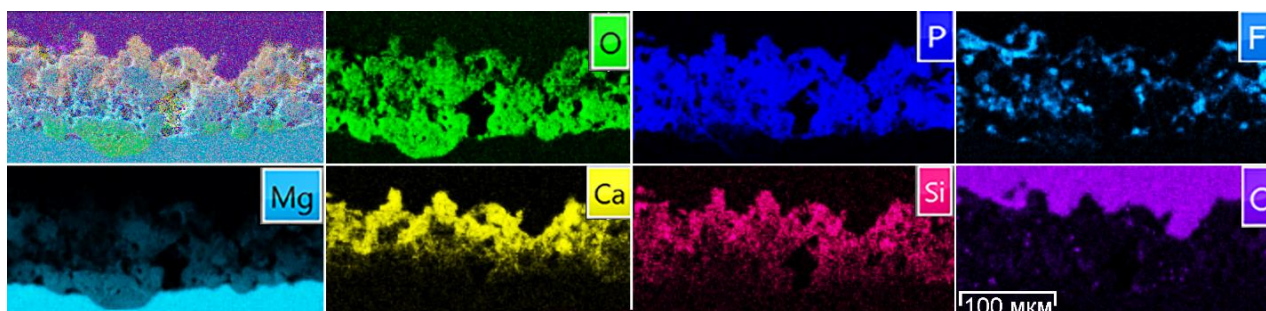


Рисунок 18 – СЭМ-ЭДС-изображения и карты распределения элементов по поперечному сечению образца сплава магния МА8 с композиционным покрытием

Методом SIET было установлено, что локальный pH на поверхности базового ПЭО-покрытия был стабильным и не превышал значения 9,0 (рисунок 19) благодаря образованию гидроксиапатитоподобного слоя при выдержке в MEM. При анализе данных ЭДС по составу продуктов коррозии, образовавшихся в результате деградации образца сплава магния с ПЭО-покрытием в среде MEM, также установлено наличие Ca и P в соотношении, близком к соотношению этих элементов в HA.

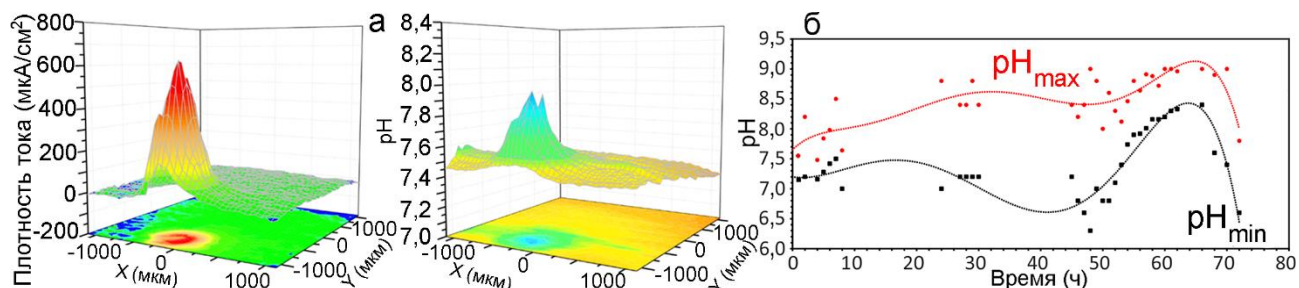


Рисунок 19 – 3D-карты распределения плотности тока и pH через 6 ч выдержки образца в растворе MEM (а) и изменение значений локальных pH_{max} и pH_{min} в течение 72 ч

Экспериментальные результаты показали, что ПЭО-обработка выполняет две функции: снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия HA в составе покрытия. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет регулировать скорость деградации образца. EPD-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.

Особенности коррозии и защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии

В разделе представлены результаты исследований свойств образца магния, формируемого по аддитивной технологии – методом лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD). Ключевым моментом является разработка методов снижения коррозионной активности образца DLD-магния с целью его применения в персонализированной медицине в качестве биодеградируемого имплантата.

Микроструктура образца, полученного по DLD-технологии, вследствие быстрого затвердевания – мелкозернистая, что обуславливает высокую относительную плотность (93,3 %) и микротвердость ($0,49 \pm 0,09$ ГПа). В то же время, как следует из анализа рисунка 20, структура DLD-магния микропористая, с наличием микродефектов.

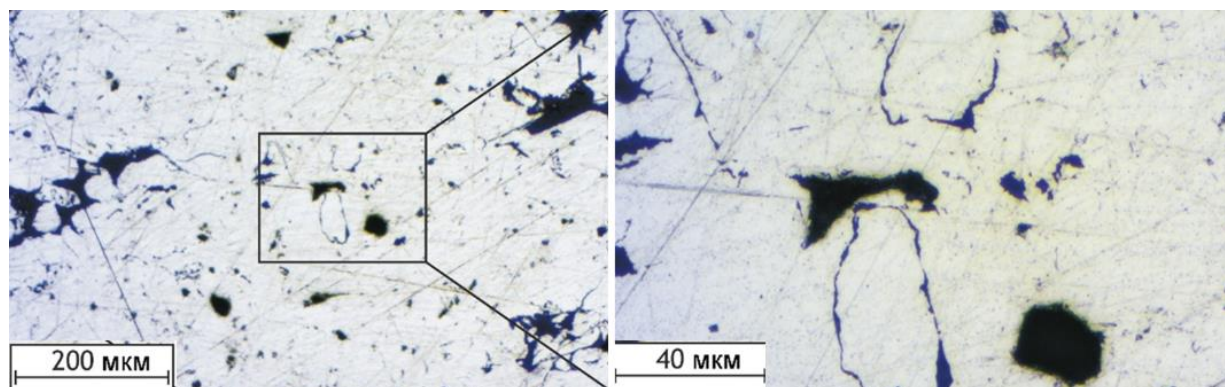


Рисунок 20 – Оптические фотографии поперечного шлифа магниевго образца, полученные с помощью металлографического микроскопа

Результаты изучения локальных коррозионных процессов на образце DLD-магния с использованием методов SVET и SIET (рисунок 21) показали высокую коррозионную активность образца в 0,05 М растворе NaCl (незначительно зависящую от роста продуктов коррозии и существенно превышающую активность сплава магния МА8) и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала. В соответствии с картой SVET плотность тока в анодных зонах составляла около 3800 мкА/см² (красно-оранжевые области). В то же время среднее значение локального pH на поверхности образца Mg – около 10 – располагалось в щелочной области, что обусловлено протеканием катодной реакции восстановления водорода из воды, сопровождающейся анодным растворением магния. Анализ морфологии образца установил наличие дефектов в структуре материала, где методами SVET/SIET была зафиксирована активация процесса коррозии.

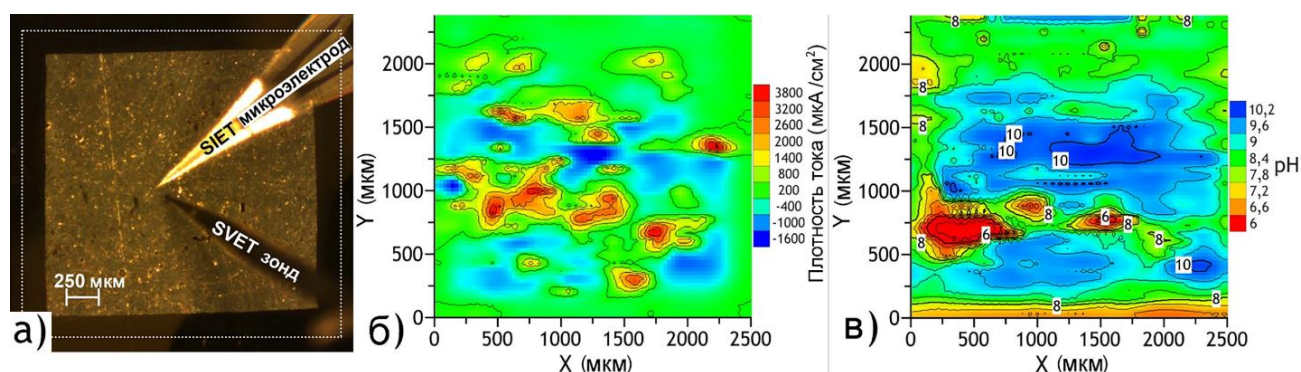


Рисунок 21 – Оптическое изображение исследуемой области (зона, отмеченная рамкой) (а), SVET (б) и SIET (в) карты после 1 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

Испытания образцов без покрытия и обработанных методом ПЭО в 3 % растворе NaCl в течение 7 дней свидетельствуют о формировании Mg(OH)₂ в составе коррозионного слоя. Образцы с композиционными кальций-фосфатными покрытиями, сформированными плазменным электролитическим окислением в ГФ-электролите на образцах DLD-магния с последующей обработкой УПТФЭ (метод окунания), более чем на 6 порядков увеличивают

показатели коррозионной стойкости защищаемого изделия по сравнению с необработанными DLD-образцами (таблица 2). Отсутствие продуктов коррозии на образце с композиционным покрытием, по данным РФА, указывает на высокий уровень антикоррозионной защиты, достигнутый за счет обработки полимером. 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.

Таблица 2 – Электрохимические параметры образцов из магния, полученного по технологии DLD, с различными видами поверхностной обработки

Образец	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
Без покрытия	$6,3 \cdot 10^{-3}$	18,9	23,7
С ПЭО-покрытием	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$
С композиционным покрытием	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^7$

Согласно данным скретч-тестирования, сформированные на образцах DLD-магния композиционные защитные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью. Анализ результатов показал, что после обработки поверхности базового ПЭО-покрытия полимером возрастает значение критической нагрузки L_{C2} , при которой начинают появляться трещины и сколы вдоль краев царапины вследствие прохождения индентора (с 7,5 до 7,8 Н), а также нагрузки L_{C3} , при которой покрытие процарапывается до металла (с 10,4 до 11,7 Н).

На основе полученных экспериментальных данных установлен механизм процесса коррозии образца с композиционным покрытием в 3 % растворе NaCl (рисунок 22). На начальной стадии выдержки образца в растворе верхний слой полимера на поверхности ПЭО-покрытия блокирует проникновение агрессивных хлорид-ионов до подложки (рисунок 22а). При увеличении времени выдержки композиционный слой начинает деградировать (рисунок 22б) и обеспечивает доступ Cl⁻-ионов к металлу через не полностью запечатанные поры ПЭО-покрытия (рисунок 22в), что приводит к образованию и осаждению гидроксида магния в порах покрытия (рисунок 22г).

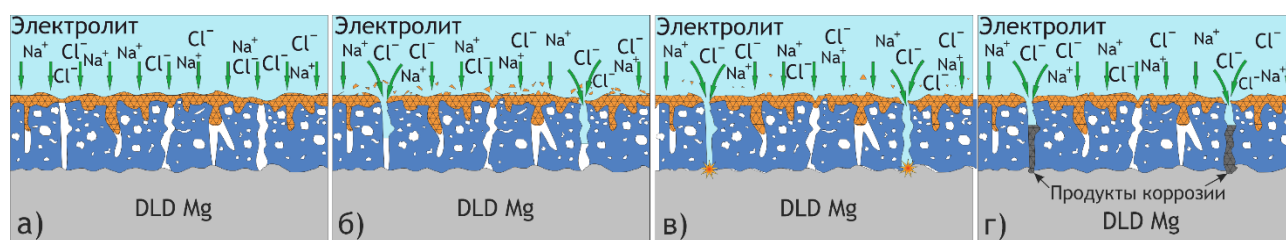


Рисунок 22 – Схематичное изображение механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием

Таким образом, в результате исследования морфологии, состава, электрохимических и механических свойств защитных, в том числе композиционных, покрытий на образцах магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (DLD), был сделан вывод о возможности реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями на поверхности в хирургической практике.

Шестая глава представляет собой углубленный анализ коррозионного поведения сплава алюминия 1579 (используемого в самолетостроении) со сварным соединением в хлоридсодержащей среде. Новизна данной работы заключается в использовании локальных сканирующих электрохимических методов для изучения коррозионных процессов, протекающих на поверхности сварного шва алюминиевого сплава как без покрытия, так и с защитными покрытиями.

Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава в 0,5 М растворе NaCl

Представлена детальная характеристика коррозионного поведения и установлен механизм коррозионного разрушения сплава 1579, включая область сварного шва, с помощью методов SVET и SIET. Оптическое изображение поперечного шлифа и исследуемой методами SVET и SIET области сварного соединения сплава алюминия 1579 представлено на рисунке 23.

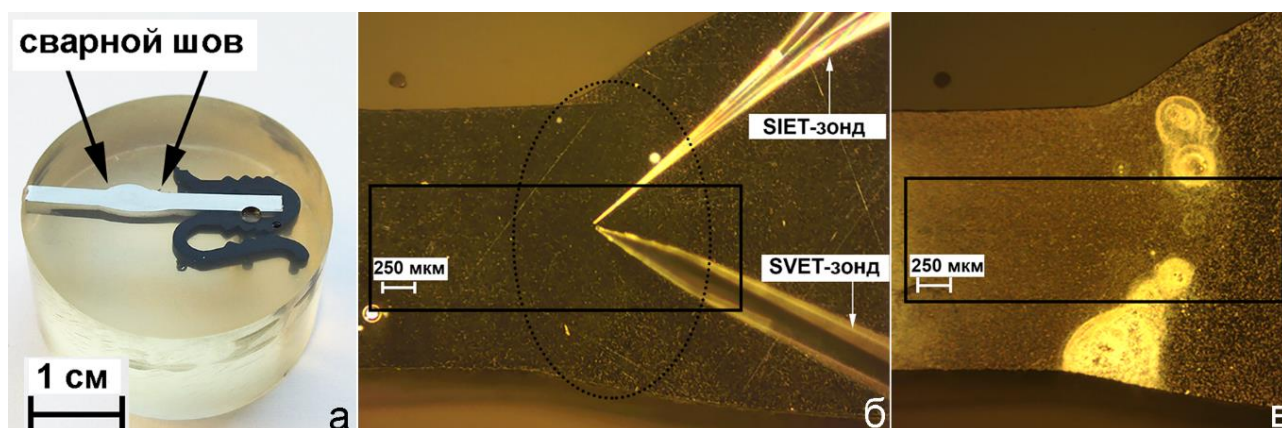


Рисунок 23 – Фотографии поперечного шлифа (а) и исследуемой области до (б) и после 8,5 ч выдержки (в) сварного соединения сплава в 0,5 М растворе NaCl. Зона сканирования обозначена рамкой, граница шва сплава – пунктирной линией овальной формы

Установлено развитие процесса коррозии по границе сварного шва (рисунки 23в, 24 а, б). Реакция растворения и гидролиза алюминия приводит к уменьшению значения локального рН в анодных участках, что делает среду внутри образующегося питтинга более агрессивной, и, как следствие, коррозионный процесс ускоряется. Данный эффект сопровождается также

накоплением продуктов коррозии и приводит к возникновению внутреннего механического напряжения в исследуемом образце.

Максимальная разница плотности тока между анодным и катодным значениями (Δi_{\max}) для образца из алюминиевого сплава без покрытия увеличилась до 400 мкА/см^2 после 81 ч выдержки образца и уменьшилась до 120 мкА/см^2 (за счет осаждения продуктов коррозии) в конце эксперимента (87 ч выдержки образца) (рисунок 25а). Присутствие дефекта в нижней части границы сварного шва (рисунок 25б), а также высокие значения плотности тока в данной зоне (рисунок 25а) указывают на прохождение интенсивного коррозионного процесса на поверхности образца.

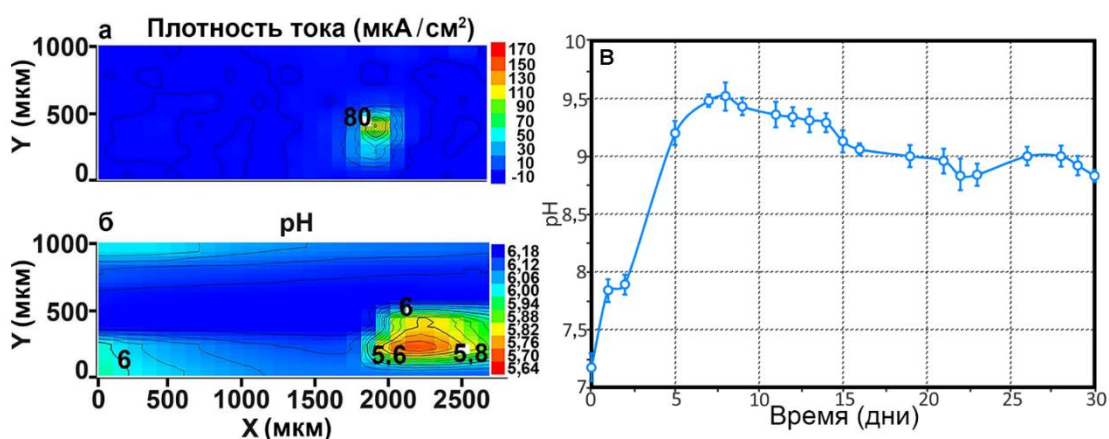


Рисунок 24 – Карты распределения плотности тока (а) и рН (б) по поверхности области сварного шва сплава 1579 после 8,5 ч выдержки в 0,5 М NaCl. Изменение рН в объеме раствора в ходе выдержки образца из алюминиевого сплава 1579 в течение 30 дней (в)

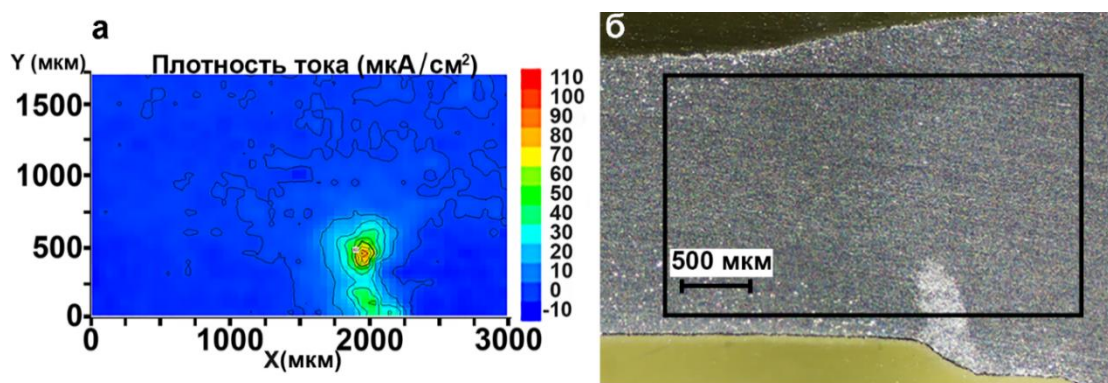


Рисунок 25 – SVET-карта (а) и оптическое изображение поверхности образца (б) после удаления продуктов коррозии, образовавшихся в результате 87 ч выдержки в хлоридсодержащей среде

Интенсивное растворения магния, присутствующего в качестве легирующего элемента в сплаве 1579 в большом количестве (6,78 масс. %), существенно сдвигает общий рН раствора в щелочной диапазон (рисунок 24в) и увеличивает коррозионную активность алюминиевого сплава 1579 в агрессивной среде.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ являются главными продуктами коррозии сплава 1579, согласно данным РФА. Образование данных соединений обусловлено реакциями растворения алюминия и магния (анодные реакции), а также восстановлением растворенного кислорода и водорода из воды (катодные реакции).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что область сварного шва при контакте с агрессивной средой в большей степени подвержена процессу коррозии и интенсифицирует разрушение материала.

Коррозия сварного соединения алюминиевого сплава 1579 с защитным покрытием в 0,5 М растворе NaCl

Метод формирования композиционного покрытия, сочетающий процесс ПЭО с последующей обработкой УПТФЭ для защиты сварного соединения сплава от коррозионного разрушения, был впервые использован в данной работе.

Анализ экспериментальных результатов показал значительное повышение защитных свойств образца из алюминиевого сплава со сварным соединением за счет образования ПЭО-слоя и композиционного полимерсодержащего покрытия. Покрытие, полученное методом ПЭО в электролите, содержащем полугидрат тартрата калия и фторид натрия, на поверхности алюминиевого сплава, предотвращает интенсивное коррозионное разрушение материала. Δi_{max} , согласно методу SVET, для образца с ПЭО-слоем уменьшилась более чем на порядок по сравнению с образцом без покрытия – с 400 до 18 мкА/см² (рисунок 26). Зона сварного соединения, в большей степени подверженная коррозии при контакте с агрессивной средой, стала катодной зоной за счет образования ПЭО-слоя, препятствующего коррозионному разрушению исследуемого материала. Установлено, что в результате протекания катодных реакций выделяется водород и ионы OH^- и происходит локальное подщелачивание среды в зоне сварного шва. Значения pH в катодной и анодной зонах составляют для образца с ПЭО-покрытием 8,1 и 7,9 (рисунок 26в), а для образца без покрытия 6,2 и 5,6 (рисунок 24б) соответственно. Этот результат указывает на низкую скорость реакции растворения и гидролиза алюминия для образца с ПЭО-покрытием (обуславливающую отсутствие процесса интенсивного подкисления электролита), в результате чего скорость коррозии снижается. Тем не менее через 90 ч выдержки образца было зарегистрировано с помощью SVET/SIET образование питтинга на границе сварного шва.

Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием через 500 ч выдержки Δi_{max} и ΔpH составляли 11 мкА/см² и 0,12 соответственно, что ниже в сравнении с образцом с ПЭО-покрытием до формирования питтинга (18 мкА/см² и 0,18). Установлено образование катодной зоны на границе сварного шва после получения композиционного покрытия, связанное 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, является результатом проникновения хлорид-ионов через незапечатанные поры покрытия до беспористого ПЭО-слоя во время выдержки образца. Установлено с помощью методов SVET/SIET, 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.

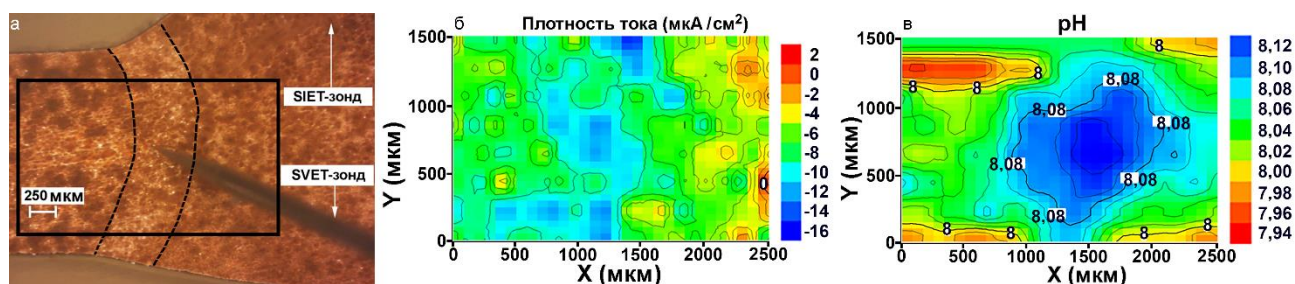


Рисунок 26 – Оптическое изображение исследуемой области образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением с ПЭО-покрытием (а); карты распределения локальных плотности тока (б) и pH (в) на поверхности сварного соединения данного образца после 87 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl

Расчет суммы модулей общих анодных и катодных токов и анализ зависимости этих показателей от времени выдержки образца в коррозионной среде использованы в данной работе для оценки развития коррозионного процесса (рисунок 27). Для всех образцов увеличение коррозионной активности было зарегистрировано во время выдержки их в 0,5 М растворе NaCl. Для образца с ПЭО-слоем зафиксировано двукратное снижение активности в течение времени выдержки по сравнению с образцом без покрытия. Через 87 ч сумма общих токов увеличилась с 0,18 мкА до 0,29 мкА из-за процесса питтингообразования. Образец с композиционным полимерсодержащим покрытием обладает наименьшей коррозионной активностью: максимальное значение суммы общих токов – 0,15 мкА после 500 ч выдержки образца.

Анализ распределения pH для трех образцов из алюминиевого сплава указывает на снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных покрытий и на высокую устойчивость образца с композиционным слоем в хлоридсодержащей среде. Максимальная коррозионная активность наблюдается для образца без покрытия, о чем свидетельствует интенсивное изменение значений локального pH в диапазоне 4,5–8,3 (рисунок 28а). 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 (рисунок 28а). Для образца с композиционным покрытием максимальные и минимальные значения рН (8,24 и 8,12 соответственно) находятся в щелочном диапазоне и незначительно увеличиваются со временем (рисунок 28а).

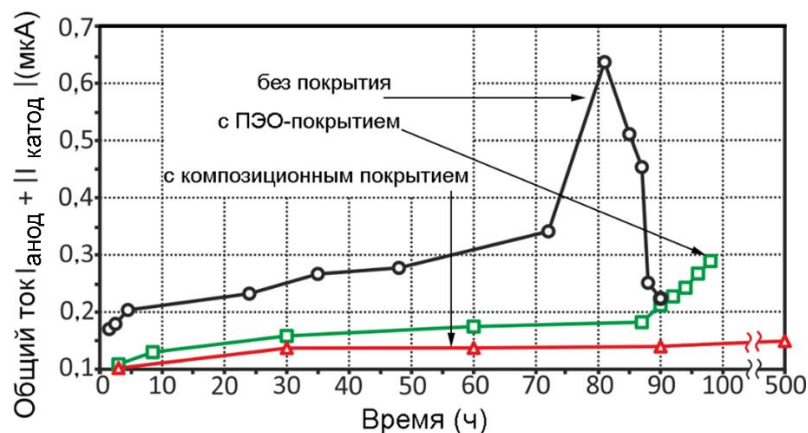


Рисунок 27 – Изменение суммы общих катодных и анодных токов для трех образцов из алюминиевого сплава (без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием)

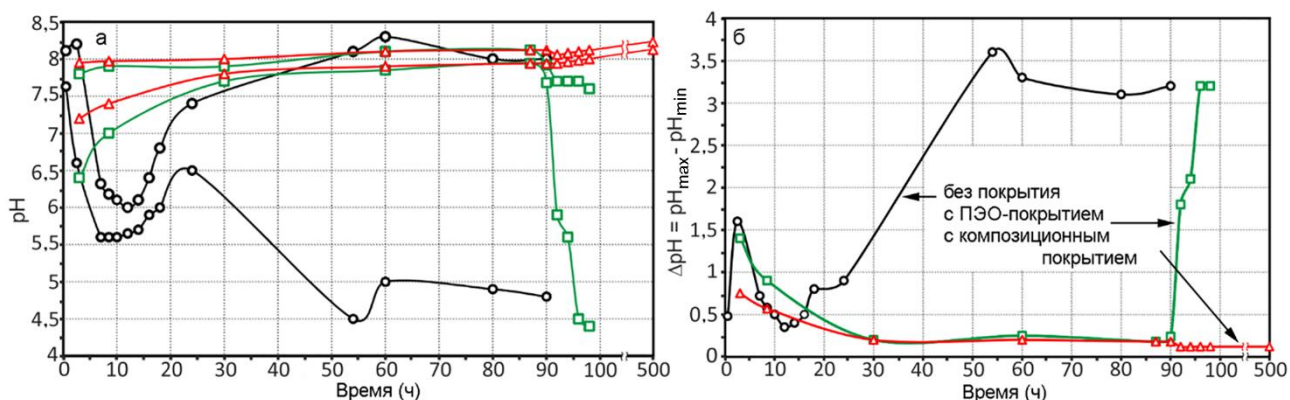


Рисунок 28 – Изменение максимального и минимального рН (а) и Δ рН (б) во времени для образцов из сплава 1579 без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием

Параметр Δ рН служит показателем стабильности измеренного рН. Разница между максимальным и минимальным значениями рН в каждый момент времени (рисунок 28б) для образца без покрытия изменяется наиболее сильно, от 0,35 до 3,60. Δ рН для образца, обработанного ПЭО-методом, ниже, чем для образца без покрытия: Δ рН = 0,24 и 3,2 до и после питтингообразования соответственно. Наименьшие изменения Δ рН в течение всего времени эксперимента определены для образца с композиционным покрытием: 0,12 и 0,15.

Традиционными электрохимическими методами (EIS и PDP) установлен высокий уровень защиты образцов с покрытиями, сформированными на базе метода ПЭО. Снижение плотности тока коррозии для образца из алюминиевого сплава со сварным соединением свидетельствует об

уменьшении интенсивности процесса коррозии в хлоридсодержащих средах на 2 порядка за счет образования ПЭО-слоя (с $1,4 \text{ мкА/см}^2$ до 10 нА/см^2) и на 4 порядка за счет образования композиционного полимерсодержащего покрытия (до 28 пА/см^2) (рисунок 29).

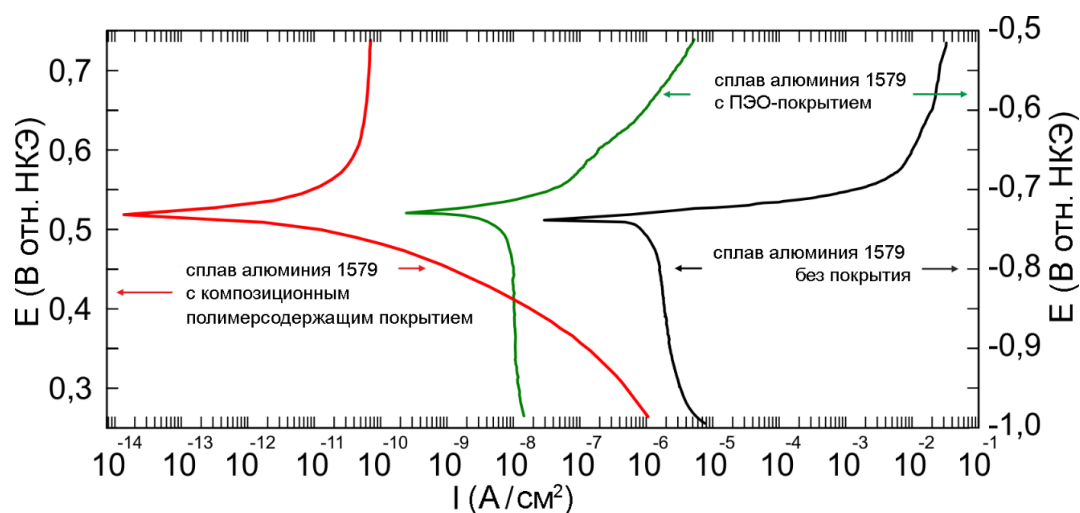


Рисунок 29 – Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием, полученные в 0,5 М растворе NaCl

По данным электрохимической импедансной спектроскопии, модуль импеданса на низкой частоте для защитных покрытий увеличился на 2 порядка (с $1,3 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ до $240 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$) и 4 порядка соответственно (до $93 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$). Поляризационное сопротивление композиционного покрытия составило $(R_1+R_2) = 681 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$, что более чем на 3 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя ($270 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$).

Таким образом, SVET- и SIET-измерениями в сочетании с традиционными электрохимическими методами EIS и PDP получена информация 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. Установлено, что композиционное защитное покрытие снижает коррозионную активность обработанного материала в растворе NaCl. Полученные результаты доказывают, что SVET и SIET являются эффективными инструментальными методами для изучения и сравнения коррозионного поведения образцов со сварным соединением с покрытием и без покрытия в хлоридсодержащих средах.

Влияние микроструктуры на коррозионное поведение сплава 1579 со сварным соединением

Микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG (сварка вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа), сплава системы Al–Mg–Sc была изучена во взаимосвязи с исследованием локальной коррозионной активности. Установлено,

что зона термического влияния (HAZ) более чувствительна к локальной коррозии по сравнению с зоной плавления (FZ) и основным металлом (BM). Более высокая электрохимическая активность зоны HAZ обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо вторичных фаз (например, $(\text{MnFe})\text{Al}_6$), которые наряду с анодными фазами Mg_2Si и Mg_2Al_3 инициируют микрогальваническую коррозию за счет разницы в значениях потенциала коррозии (рисунок 30).

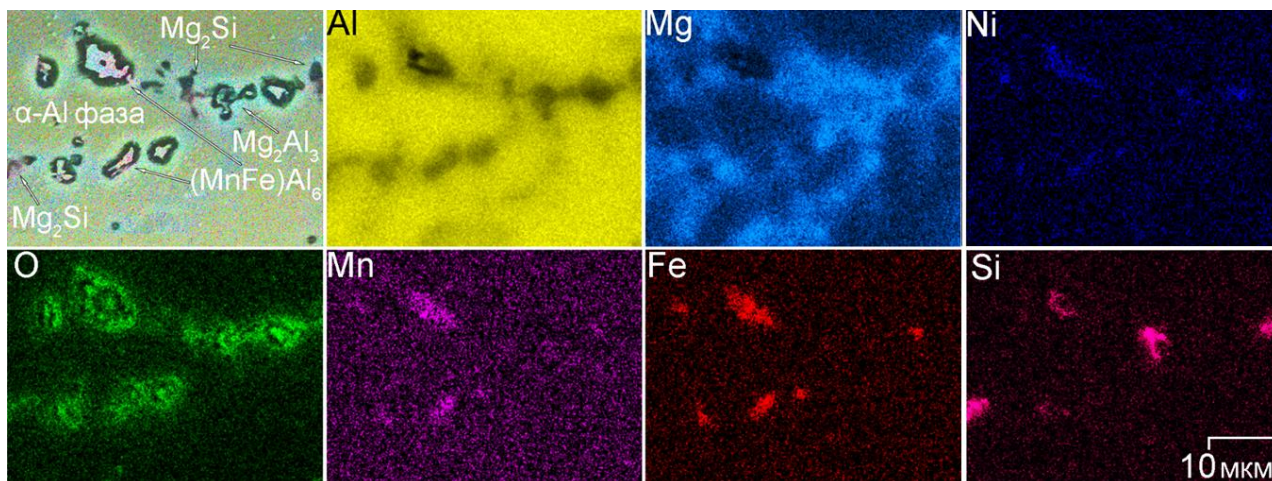


Рисунок 30 – Результаты СЭМ и ЭДС анализа коррозионно-активной области в HAZ после 1,5 ч выдержки в 3 % растворе NaCl

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 после травления образца показал более высокую концентрацию фаз Mg_2Al_3 , Mg_2Si в зоне HAZ в сравнении с BM и FZ. Объемная доля вторичных фаз составила 26 % в BM, 28 % в FZ и 38 % в HAZ (рисунок 31а).

СЭМ и ЭДС анализ зоны HAZ после 1,5 ч выдержки в 3 % растворе NaCl показали, что материал подвержен интенсивной межкристаллитной коррозии вдоль границы зерен $\alpha\text{-Al}$, где была обнаружена высокая концентрация частиц $(\text{MnFe})\text{Al}_6$, Mg_2Si , Mg_2Al_3 (рисунки 30, 31 б, в). РФА подтвердил наличие данных вторичных фаз в зоне сварного соединения алюминиевого сплава.

Установлена более высокая универсальная микротвердость (по Мартенсу), HM , и твердость по восстановленному отпечатку (H_{IT}) в зоне HAZ (930 и 1170 МПа) по сравнению со значениями для BM (895 и 1100 МПа) и FZ (810 и 990 МПа), что связано с высоким содержанием твердой фазы Mg_2Si и твердых интерметаллических соединений $(\text{MnFe})\text{Al}_6$. Более высокие значения H_{IT} по сравнению с HM связаны с упругой деформацией материала при приложенной нагрузке (рисунок 32).

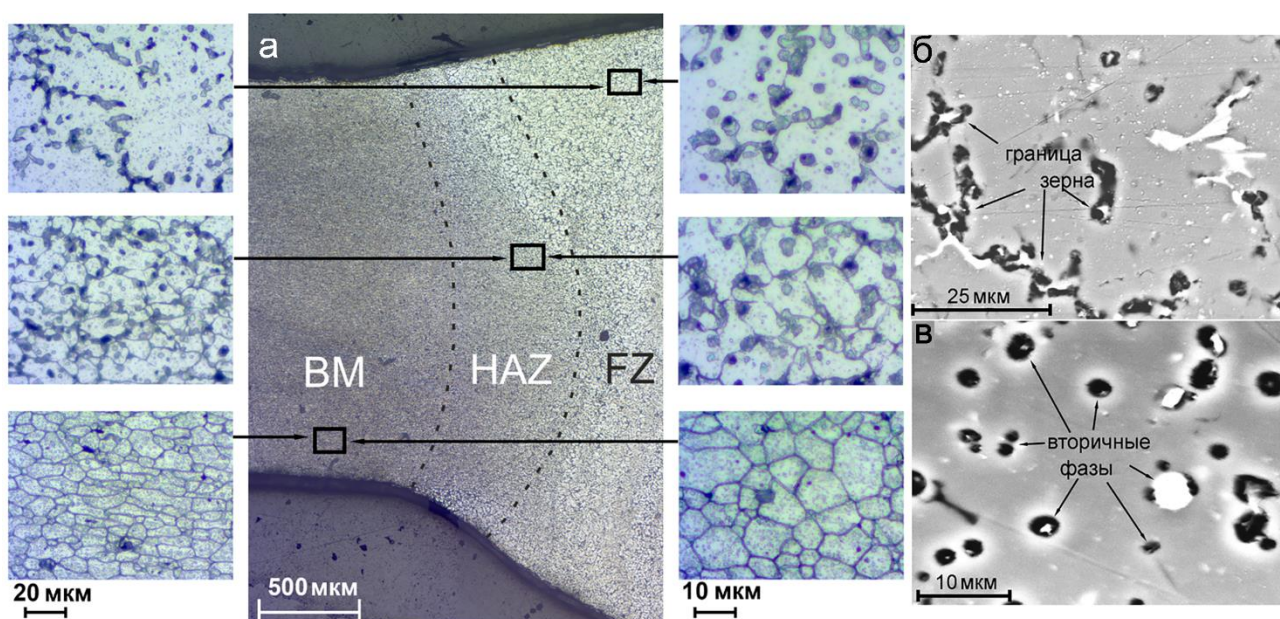


Рисунок 31 – Микроструктура сварного соединения, полученного методом ТИГ, алюминиевого сплава (а) и СЭМ-изображения коррозионной деградации зоны HAZ, реализованной на границе зерен (б), вокруг катодных фаз (в)

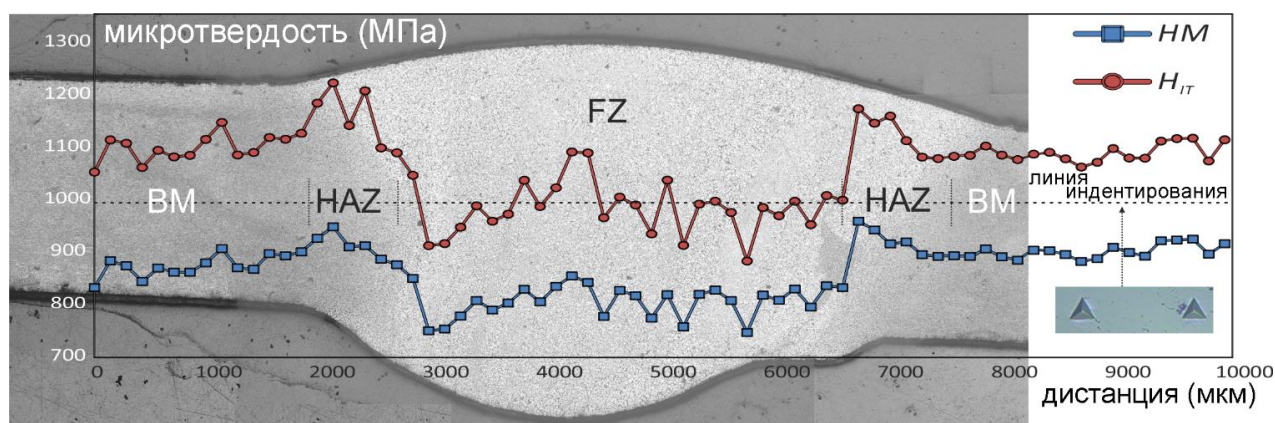


Рисунок 32 – Распределение значений универсальной микротвердости (H_M) и твердости по восстановленному отпечатку (H_{IT}) вдоль зон сварного соединения BM, HAZ и FZ

Результаты прецизионных исследований локальными сканирующими методами подтвердили, что ПЭО-метод позволяет в целом улучшить антикоррозионные свойства сварного материала, снижая электрохимическую активность сварного соединения и препятствуя его коррозионному разрушению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен, изучен и доказан с использованием локальных сканирующих электрохимических методов (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) механизм физико-химических процессов, обуславливающих 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, для направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий на изделиях, используемых в авиационной, автомобилестроительной, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике и имплантационной хирургии.

2. Взаимонезависимыми физико-химическими методами впервые установлена электрохимическая активность и коррозионное поведение на микроуровне магниевых сплавов, относящихся к системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10). Установлен механизм развития коррозионной деградации сплавов, доказано 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 установлено снижение электрохимической активности магниевого сплава в результате формирования защитного покрытия с помощью плазменного электролитического окисления (ПЭО). Установлено, что обработка ПЭО-покрытий ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) значительно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя на сплавах магния.

3. Разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного ингибиторсодержащего покрытия, обладающего функциями самозалечивания (self-healing) 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 рН, сопровождающее деградацию сплава магния, вызывает растворение находящегося в составе покрытия ингибитора (8HQ), который вступает в реакцию комплексообразования, связывая ионы магния. Установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8HQ обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия (снижение локальной плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см²) и предотвращает интенсивную деградацию материала. Покрытие, содержащее 8HQ, проявляет улучшенные антикоррозионные свойства ($R_p = 420 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; $I_c = 86 \text{ нА/см}^2$) при выдержке в хлоридсодержащей среде по сравнению с образцами без покрытия ($R_p = 1,8 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; $I_c = 53 \text{ мкА/см}^2$) и с базовым ПЭО-покрытием ($R_p = 60 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; $I_c = 810 \text{ нА/см}^2$).

4. 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 и обработки полимером. Установлена взаимосвязь эффективности ингибитора с морфологическими особенностями сформированных покрытий. Дополнительная обработка покрытия полимером (УПТФЭ и ПВДФ) не только не снижает активность 8НҚ, 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 %.

5. Впервые проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8, перспективного для использования в качестве биорезорбируемого материала, в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl. Методами SVET и SIET изучена электрохимическая активность материала. Установлены различия процесса коррозии на поверхности магниевого сплава в растворах МЕМ и 0,83 % NaCl. 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 Ca^{2+} , HPO_4^{2-} HCO_3^- и Mg^{2+} стабилизирует локальный pH МЕМ ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава.

6. Разработан способ формирования на магниевом сплаве МА8 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 МЕМ. В результате ПЭО-обработки модуль импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ увеличился с $5,5 \cdot 10^3$ до $6,9 \cdot 10^3$ Ом·см²; I_c снизился с $9,2 \cdot 10^{-6}$ до $5,4 \cdot 10^{-6}$ 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 магниевых сплавов 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: $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$.

7. Установлена взаимосвязь между морфологией, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD), без покрытия, с защитными кальций-фосфатным и композиционным покрытиями. Доказаны высокая коррозионная активность образца в 0,05 М растворе NaCl и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала. Использование аддитивной технологии для формирования магниевых имплантатов не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия на поверхности DLD-магния. Установлено, что 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.

8. Впервые изучены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии в растворе 0,5 М 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, увеличивает коррозионную активность сплава. На основе анализа изменения суммы общего анодного и катодного токов, а также распределения локального pH сделан вывод о необходимости формирования покрытия для защиты материала со сварным соединением от коррозии.

9. 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 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.

10. Установлена взаимосвязь микроструктуры сварного соединения сплава системы Al–Mg–Sc с локальной коррозионной активностью. 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 большую 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

1. **Gnedenkov A.S.**, Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., 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, 108552.

2. **Gnedenkov A.S.**, Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.M., 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, 108689.

3. **Гнеденков А.С.**, Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионная защита сварного соединения алюминиевого сплава 1579 // Химическая технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 636–640.

4. **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 0,5 М растворе NaCl // Химическая технология. 2019. Т. 20, № 14. С. 652–656.

5. **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 (208). С. 58–69.

6. 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-Korea*. 2019. Vol. 18, No 5. P. 212–219.
7. **Гнеденков А.С.**, Синебрюхов С.Л., Маштальяр 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. Т. 3, № 3 (45). С. 71–76.
8. **Gnedenkov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy. I.M., Vyaliy I.E. Gnedenkov S.V. Effect of microstructure on the corrosion resistance of TIG welded 1579 alloy // *Materials*. 2019. Vol. 12, No 16. 2615.
9. 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., **Gnedenkov A.S.** Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 808, 151629.
10. **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.
11. 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, No S3. P. 22–23.
12. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Маштальяр Д.В., **Гнеденков А.С.**, Вялый И.Е., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Никитин А.И., Субботин Е.П., Кульчин Ю.Н. Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой // *Вестник ДВО РАН*. 2018. № 5. С. 103–112.
13. **Gnedenkov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // *Materials*. 2018. Vol. 11, No 11. 2177.
14. **Gnedenkov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of development // *Materials*. 2018. Vol. 11, No 10. 2053.
15. **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, No 3. P. 151–159.
16. **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.
17. **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.
18. **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.

19. Синебрюхов С.Л., **Гнеденков А.С.**, Маштальяр Д.В., Гнеденков С.В. Локальная коррозия сплава МА8 с ингибиторсодержащим композиционным покрытием на поверхности: кинетика, механизм и защита // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 49–54. Sinebryukhov S.L., **Gnedenkov A.S.**, Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Isolated corrosion of MA8 alloy with inhibitor-containing composite coating on the surface: kinetics, mechanism and protection // Tsvetnye Metally. 2015. No 7. P. 49–54.

20. Синебрюхов С.Л., **Гнеденков А.С.**, Маштальяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // Цветные металлы. 2015. № 4 (868). С. 33–38. Sinebryukhov S.L., **Gnedenkov A.S.**, Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protection properties of inhibitor-containing composite coatings on magnesium alloy // Tsvetnye Metally. 2015. No 4. P. 33–38.

21. 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.

22. **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.

23. **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.

24. **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. P. 98–101.

25. Sinebryukhov S.L., **Gnedenkov A.S.**, Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, No 6. P. 1697–1701.

Материалы конференций, индексируемые WoS и/или Scopus

26. Gnedenkov S.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetsky I.M., **Gnedenkov A.S.** Composite coatings formed on PEO-layers using fluoroparaffin materials // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2019. Vol. 4. P. 3863–3867.

27. 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. 2019. Vol. 4. P. 4067–4071.

28. 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 // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2019. Vol. 11024, 1102412.

29. **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, 012044.

30. Sergienko V.I., **Gnednikov 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. 2018. Vol. 2018-June. P. 321–326.

31. **Gnednikov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnednikov 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, No 1. 012015.

32. **Gnednikov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov S.V. Self-healing effect of the protective inhibitor-containing coatings on Mg alloys // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874, 030012.

33. **Gnednikov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov 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. P. 1–9.

34. Sergienko V.I., **Gnednikov 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-January. P. 400–405.

35. **Gnednikov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov 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.

36. **Gnednikov A.S.**, Gnednikov 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-January. P. 74–80.

37. **Gnednikov A.S.**, Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov S.V. Heterostructure properties study by scanning electrochemical techniques // 18th International Corrosion Congress 2011. Perth, Australia, 2011. Vol. 1. P. 577–583.

Патенты

38. Патент РФ 2710597. Способ получения композиционного материала для биорезобируемого магниевое 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.

39. 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.

40. 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.