

Глава 4

Научные основы и принципы формирования на базе метода ПЭО самозалечивающихся покрытий на сплаве магния

4.1 Принципы функционирования покрытий с активными защитными свойствами

Серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы используются в качестве конструкционных и функциональных материалов, является коррозия. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования. Глобальная годовая стоимость экономических потерь от разрушения материалов в результате коррозии может достигать триллионов долларов, что составляет 3–4 % валового внутреннего продукта. Например, США в 2016 г. на устранение последствий от коррозии потратили 1,1 трлн долларов [630], Канада в 2003 г. – 46,4 млрд долларов [340]. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деструкции материалов, необходимо разработать технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия, но и расширить область практического применения материалов.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. Перспективными в этом направлении считаются слои, формируемые плазменным электролитическим оксидированием [170,631,632]. Такие слои обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к защищаемому материалу [24]. ПЭО-покрытие имеет развитую поверхность, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для импрегнирования различных функциональных веществ, например ингибиторов коррозии или биоактивных и биоинертных соединений [87]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [294]. Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения их целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к деструкции обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией активной коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный (защитный) слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Такие антикоррозионные

покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [87,88].

В настоящее время растет число публикаций по формированию и изучению свойств защитных слоев с функцией самовосстановления [163,280,633–642]. Разрабатываются альтернативные способы импрегнирования в состав покрытия активных компонентов, способствующих подавлению коррозионного процесса, устанавливаются механизмы и эффективность действия ингибиторов коррозии (рис. 4.1). Покрытия, сформированные методом ПЭО, благодаря особенностям строения способны служить базой для создания различного типа функциональных композиционных слоев, включающих в свой состав в том числе материалоспецифические ингибиторы коррозии. Бесспорно, что разработка прорывных методов и технологий формирования покрытий с функцией self-healing будет способствовать развитию сферы защиты материалов от коррозионной деградации, вызванной агрессивным действием различных сред: воздуха, атмосферных осадков, морской воды различной солености, организма человека (для имплантационных материалов).

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

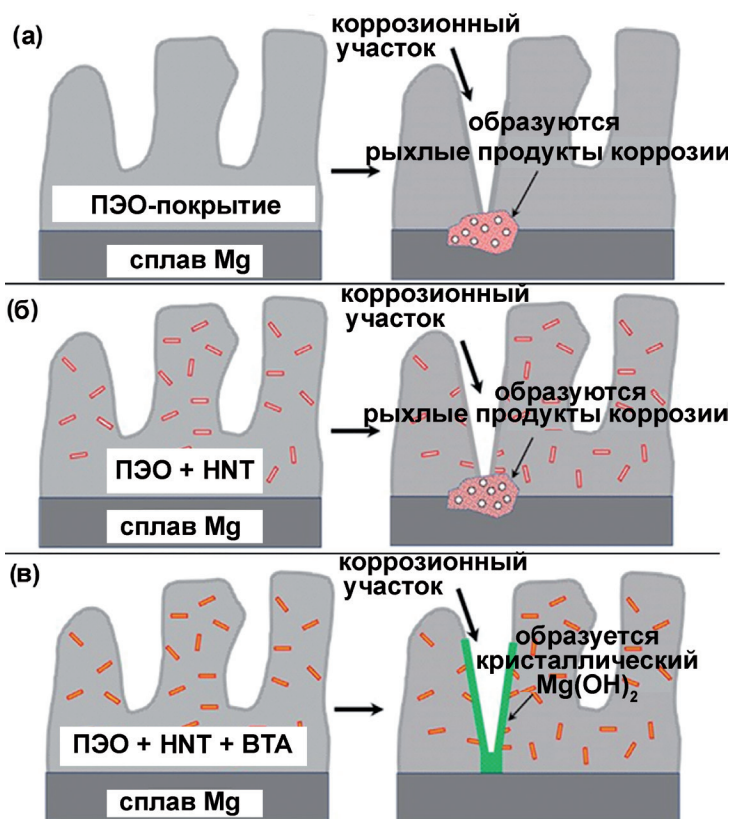


Рис. 4.1. Механизм коррозионной деградации и защитного действия покрытий на сплаве магния AM50 в растворе NaCl: (а) базовое ПЭО, (б) ПЭО + галлузитные нанотрубки (halloysite nanotubes) (ПЭО+HNT), (в) ПЭО + галлузитные нанотрубки + бензотриазол (ПЭО+HNT+BTA) [88]

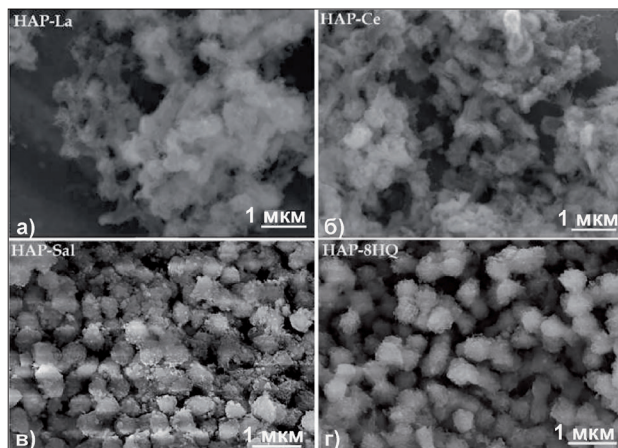
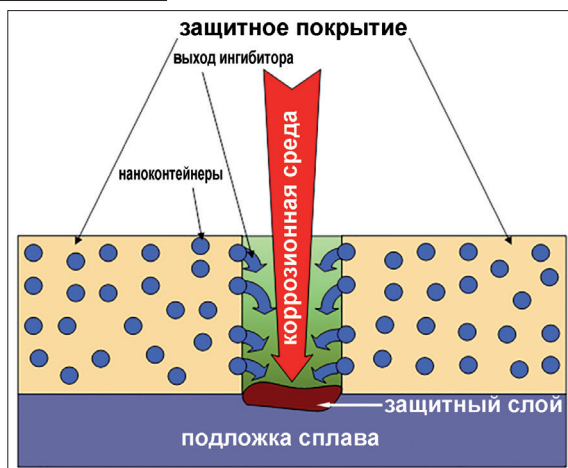


Рис. 4.2. СЭМ-изображения микро-частиц гидроксиапатита (HAP, hydroxyapatite microparticles), обработанных ингибиторами: (а) La^{3+} , (б) Ce^{3+} , (в) салицилальдоксим (Sal), (г) 8-оксихинолин [167]

Рис. 4.3. Схема подавления коррозионного процесса за счет действия ингибитора, находящегося в составе защитного покрытия [644]



низмы защиты от повреждений и восстановления целостности покрытия. Разрабатываются самовосстанавливающиеся покрытия с наноконтейнерами для ингибиторов коррозии (рис. 4.2) [167,643]. Применение ингибиторов коррозии основано на том, что в процессе механического и/или коррозионного повреждения они активируются и взаимодействуют с незащищенным участком поверхности с образованием защитного слоя, продлевая тем самым срок службы материала (рис. 4.3).

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

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: а) за счет образования продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) за счет образования защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [157].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для введения в них ингибиторов коррозии. Для таких пор характерны: 1) химическая и механическая стабильность, 2) совместимость с матрицей покрытия, 3) достаточная емкость (вместимость), 4) сохранность ингибитора, 5) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [167].

В настоящее время активно разрабатываются самозалечивающиеся покрытия для защиты магниевых и алюминиевых сплавов и повышения их коррозионных свойств [163, 633, 635, 637, 638, 640, 641, 643]. Химическими веществами, способными снизить коррозионную активность материала, являются хелатирующие агенты, среди которых наиболее известен 8-оксихинолин (8HQ). Он используется при формировании самозалечивающихся покрытий [645]. В работе [638] 8HQ служит ингибитором коррозионного процесса на поверхности магниевого сплава AZ31 (масс. %: 95,546 Mg, 3,0 Al, 1,0 Zn, 0,43 Mn, 0,01 Si, 0,01 Cu, 0,001 Ni, 0,003 Fe). Установлено, что 8HQ образует комплексные хелатные соединения, такие как $\text{Cu}(\text{8HQ})_2$, $\text{Al}(\text{8HQ})_3$, на поверхности металлов, играя важную роль в ингибировании металлической коррозии [639, 640]. Действие ингибитора связано также с адсорбцией молекул 8HQ на поверхности, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl^- и OH^- .

Результаты работ различных научных коллективов свидетельствуют о возможности формирования ингибиторсодержащих покрытий на базе многофункциональных слоев. Например, в работе [646] представлен процесс импрегнирования 8-оксихинолином слоистых двойных гидроксидных покрытий на сплаве магния. Такие ингибиторсодержащие покрытия показали более высокую коррозионную стойкость даже после 30 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl, в сравнении с покрытием, не содержащим ингибитор.

Было обнаружено положительное влияние 8HQ на коррозионную активность сплава AZ31 путем создания гибридного золь-гель покрытия с внедрением в его состав ингибитора коррозии [638]. Данный эффект обуславливается формированием малорастворимого устойчивого комплексного соединения $\text{Mg}(\text{8HQ})_2$, блокирующего протекание коррозионного процесса в областях микродефектов и микропор в золь-гель пленке.

Проведенный в работе [647] сравнительный анализ свойств ПЭО-слоев, сформированных на магниевом сплаве AZ31 в щелочно-силикатном электролите без добавления и с добавлением наночастиц ZrO_2 , показал, что при выдержке данных покрытий в 0,05 М растворе 8-оксихинолина в течение 72 ч на поверхности ПЭО-покрытия без добавления наночастиц образуются цветковидные структуры 8-оксихинолината магния ($\text{Mg}(\text{8HQ})_2$). В результате формирования таких структур существенно улучшается коррозионная стойкость магния. На образцах с ПЭО-слоем, полученным в ZrO_2 -содержащем электролите, подобные соединения отсутствуют. Это объясняется тем, что в результате введения наночастиц однородность морфологии поверхности повышается и адсорбция ионов $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$ при выдержке образцов в растворе ингибитора затруднена.

В работе [648] исследованы поверхностные слои, полученные на сплаве магния сочетанием метода плазменного электролитического оксидирования и обработки 8-оксихинолином. Образцы с ПЭО-покрытием погружали при 298 К в раствор 8-оксихинолина в этаноле с концентрацией 0,05 М и 0,1 М 8HQ и выдерживали в этой среде в течение 1 и 2 сут. Оказалось, что с увеличением концентрации 8HQ и времени выдержки образца существенно увеличивалась электрохимическая стабильность полученных поверхностных слоев, что вызвано повышением уровня защитных свойств за счет взаимодействия органических и неорганических частей покрытия. Авторы предполагают, что кристаллическая структура $\text{Mg}(\text{8HQ})_2$, сформированная на неорганической поверхности, может быть ис-

пользована в биосенсорах, антиоксидантах, биоаналитических устройствах и в промышленном катализе.

Целью исследования [649] было определение электрохимических и фотокаталитических свойств поверхностных слоев, полученных с помощью плазменного оксидирования сплава магния AZ31 в электролитах с добавлением наночастиц TiO_2 и SnO_2 и последующей обработкой в ингибирующих растворах. Постобработка представляла собой выдержку образцов в течение 1 сут при 298 К в различных этанольных растворах, содержащих 0,05 М 8HQ; 0,05 М 8HQ/0,01 М 2-аминопиридина; 0,05 М 8HQ/0,01 М 2-аминофенола. Было обнаружено, что введение ингибирующих агентов способствует повышению фотокаталитической и снижению электрохимической активности полученных покрытий.

Для создания нового композиционного антикоррозионного защитного покрытия на поверхности сплава магния ZK30 S.V. Lamaka с соавторами [163] добавляли Ce^{3+} и 8HQ в пористую оксидную золь-гель пленку. Эффективность коррозионной защиты подтверждена методами локальной электрохимической импедансной спектроскопии и сканирующего вибрирующего зонда. Было установлено, что в результате постепенного проникновения коррозионного раствора через микродефекты на поверхности покрытия образуются MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, частично блокирующие поры и предотвращающие прохождение коррозионно-активной среды через тонкий барьерный слой. Данный эффект усиливается присутствием ионов церия, благодаря дополнительному формированию стабильного и малорастворимого гидроксида церия.

Ингибирующее воздействие додецилбензенсульфоната и 8HQ на коррозионное поведение магниевое сплава AZ91D в коррозионно-активном растворе (ASTM D1384-87) было исследовано методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации [641]. Было установлено, что 8HQ эффективно защищает магниевый сплав от коррозии.

Влияние ингибиторов коррозии, включающих алифатические и ароматические карбоксилаты и неорганические соли, на коррозионные характеристики магниевое сплава, содержащего редкие земли GW103 (масс. %: 10,4 Y; 3,3 Gd; 0,46 Zr), изучено в работе [642]. Установлено уменьшение скорости коррозии магниевое сплава GW103 при использовании данных ингибиторов.

Влияние 8HQ на свойства анодных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности магниевое сплава AZ91, показано в работе [633]. 8HQ добавляли в состав электролита для МДО, наблюдая увеличение коррозионного сопротивления анодных покрытий на поверхности магниевое сплава методом потенциодинамической поляризации. Авторами установлено, что 8HQ участвует в формировании покрытия и изменяет его цвет.

Для антикоррозионной защиты алюминия в работе [635] использовался новый способ формирования в полиэлектролитных растворах наноструктурного покрытия, включающего ингибитор коррозии 8HQ и наночастицы диоксида титана. При облучении ультрафиолетом, в результате которого происходит изменение электронной плотности TiO_2 , поврежденная область самозалечивается с образованием хелатного комплекса. Данный метод подходит для создания покрытий, работающих по типу self-healing, и на поверхности магниевых сплавов.

Таким образом, разработка способов создания покрытий, обладающих свойствами самозалечивания (самовосстановления) после коррозионного и/или механического повреждения, является современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от коррозионного разрушения. Один из возможных механизмов реализации таких

свойств защитных слоев заключается в активации ингибитора коррозии, находящегося в составе покрытия, за счет изменения pH в результате протекания коррозионных процессов и последующем подавлении интенсивной деградации материала. Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния и алюминия (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес), может существенным образом продвинуть их использование в различных отраслях промышленности. Стоит отметить, что в литературе мало исследований, направленных на создание самозалечивающихся защитных слоев с использованием метода плазменного электролитического оксидирования.

В данной главе предложен оригинальный способ формирования на сплавах магния, путем ПЭО и последующей импрегнации формируемого пористого слоя ингибитором коррозии, композиционных покрытий, проявляющих свойства самозалечивания; установлены, изучены и детально описаны их электрохимические и защитные свойства.

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

4.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния

Процесс создания самовосстанавливающегося защитного покрытия включал две стадии. На первой получали покрытие на поверхности магниевых сплавов в базовых электролитах. Базовый слой создавали методом ПЭО на деформируемом сплаве магния МА8 в водном СФ-электролите (способ обработки указан в разделе 2.2.1) [87,131,266–268,650,651]. После формирования базового ПЭО-слоя покрытие промывали проточной водой, сушили на воздухе. Вторая стадия заключалась в импрегнации полученного ПЭО-покрытия ингибитором коррозии 8-оксихинолином (C_9H_7NO). Раствор 8HQ готовили посредством растворения 8HQ и гидроксида натрия NaOH в деионизированной воде при 90 °С при постоянном перемешивании (350 ± 100) об/мин. Исследованиями [87,170] установлено, что наибольшее количество 8HQ (около 3 г/л) растворяется при pH 12,0–12,5 (NaOH, 1,25 г/л). Образцы погружали в приготовленный раствор 8HQ и выдерживали в течение 100–120 мин при температуре 25 °С. Затем образцы сушили при температуре 65–75 °С в течение 10–20 мин.

В итоге комплексной обработки поверхности на образцах из магниевых сплавов формировались плотные покрытия желто-зеленого цвета со средней толщиной 15–20 мкм и пористостью около 5 %. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находился на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии [652].

Электрохимические свойства образцов с покрытием и без покрытия

Локальные электрохимические методы

Гетерогенность и электрохимическую активность образцов магниевых сплавов с ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и, для сравнения, в ГФ-электролите, исследу-

довали методом сканирующего вибрирующего электрода, SVET, и сканирующего ионоселективного электрода, SIET, в течение 30 ч выдержки образца в 0,05 М растворе хлорида натрия. Пластины из сплава с ПЭО-слоем закреплялись на поверхности таблетки эпоксидной смолы. Площадь активной поверхности – зоны сканирования – после изоляции пчелиным воском составила $1,5 \times 2,5$ мм. Локальную плотность тока измеряли методом SVET с использованием Pt-Ir-электрода (Microprobe Inc., США). Локальную концентрацию H^+ измеряли методом SIET с использованием pH-селективного стеклянного капиллярного электрода (диаметр наконечника 2 мкм). Подробная информация о подготовке, калибровке электродов и методике измерения SVET/SIET описана в разделе 1.2 [146]. Локальный pH и локальная плотность тока измерялись квазиодновременно. Измерения SVET/SIET проводились с использованием коммерческой системы Applicable Electronics (США).

Анализ данных SVET (рис. 4.4) указывает на низкую электрохимическую активность образца с СФ-покрытием. Локальная плотность анодного тока в первый час выдержки образца не превышала 1 мкА/см^2 , что свидетельствует о высоких антикоррозионных свойствах, достигаемых обработкой сплава методом ПЭО. Несмотря на то что интенсивных коррозионных процессов материала методом SVET не было обнаружено, локальные значе-

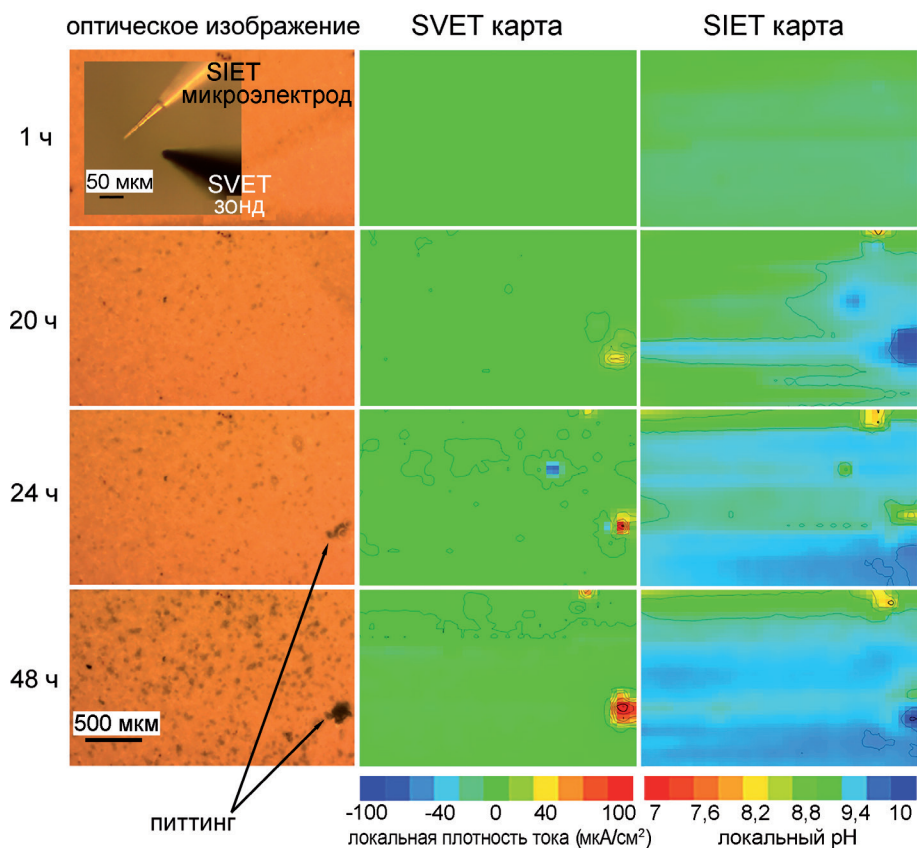


Рис. 4.4. Оптические изображения области сканирования, а также SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности СФ-покрытия через 1, 20, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

ния pH по поверхности исследуемого материала (карта SIET, 1 ч) находились в диапазоне 8,5–9,0. Такое подщелачивание среды (уравнения 2.4, 2.46) свидетельствует о проникновении агрессивной среды через ПЭО-слой к подложке из магниевого сплава, что приводит в дальнейшем к его деградации. По данным SVET, разрушение ПЭО-слоя произошло через 20 ч выдержки образца: в это время образование электрохимически неоднородных областей на поверхности материала было зарегистрировано на микроуровне. Методом SIET в этих областях образца сплава с покрытием также установлены зоны с высоким значением pH. Полученные результаты указывают на более высокую чувствительность метода SIET по сравнению с SVET. Тем не менее оба электрохимических метода позволили идентифицировать электрохимически активные зоны образца до того, как точечная коррозия (питтинг) была отмечена на оптическом изображении.

Интенсивное изменение электрохимической активности образца с СФ-покрытием наблюдалось через 24 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано образование микрогальванопар на разных участках исследуемой поверхности. Плотность анодного тока в активных зонах достигала 180 мкА/см^2 , а локальные значения pH практически на всей площади образца были сдвинуты в щелочную область и увеличились до 10,4 после 48 ч выдержки. Установленная SVET- и SIET-методами электрохимическая неоднородность материала подтверждается оптическими изображениями исследуемой области. Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличилась со временем выдержки образца в агрессивной среде. Более того, в защитном слое на электрохимически активных участках поверхности наблюдались питтинги, зарегистрированные методами SVET и SIET.

Подобное коррозионное поведение было установлено и для образца с ГФ-покрытием (рис. 4.5). Но разрушение данного покрытия было зафиксировано уже после 12 ч выдержки материала (для СФ-покрытия через 20 ч). Этот эффект обусловлен меньшей компактностью и более высокой пористостью ГФ-покрытия по сравнению с СФ-слоем, подтвержденными с помощью СЭМ–ЭДС-анализа. Начальная стадия деградации защитного ПЭО-слоя была обнаружена с помощью метода SIET после 1 ч выдержки образца. Первые признаки электрохимической активности сплава магния (щелочная область) появились в правой части образца. С увеличением времени эксперимента коррозионная активность этого участка усиливалась, что следует из роста плотности тока и pH на картах SVET/SIET. Образование питтинга также подтверждается анализом оптических изображений (рис. 4.5).

Традиционные электрохимические методы

Электрохимические свойства образцов с различными покрытиями и без покрытия исследовали также методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с использованием электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами $20 \times 20 \times 1 \text{ мм}$. Для управления экспериментом использовали программное обеспечение CorrWare/Zplot, VersaSTUDIO, для обработки данных PDP, EIS и OCP – программное обеспечение CorrView/ZView. Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов.

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

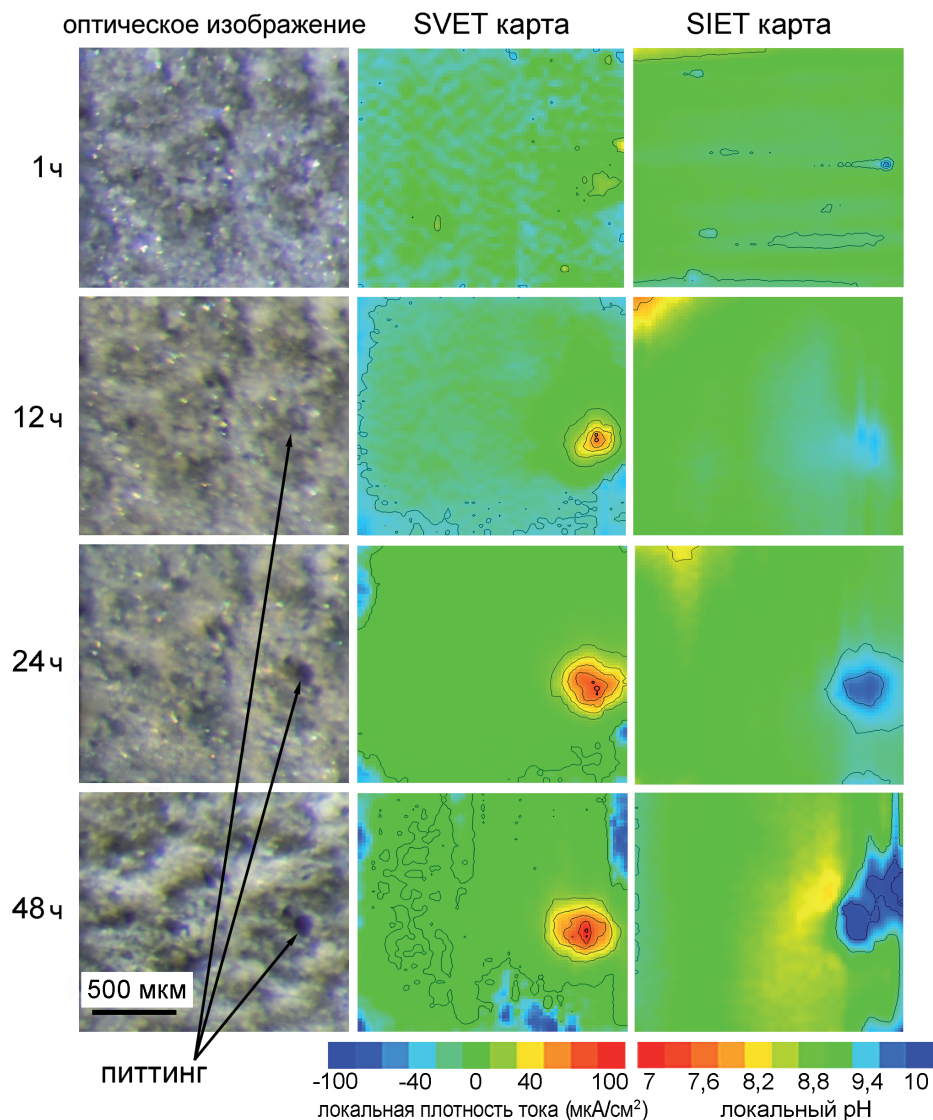


Рис. 4.5. Оптические изображения области сканирования, а также SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности ГФ-покрытия через 1, 12, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

Методом PDP образцы поляризовали начиная от потенциала $E = E_c - 300$ мВ до $E_c + 900$ мВ. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Расчет основных коррозионных параметров по экспериментальным поляризационным кривым (рис. 4.6) был проведен с использованием метода Левенберга–Марквардта (LEV), согласно уравнению (2.66).

Значение плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор, составило 86 нА/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) (табл. 4.1).

Анализ экспериментальных данных (табл. 4.1) показывает улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении не только с материалом без защитного слоя, но и с базовым ПЭО-покрытием. Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8НҚ, имеет более положительный коррозионный потенциал и 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-покрытием ($R_p = 60 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) (табл. 4.1). В табл. 4.1 также представлены тафелевские анодный, β_a , и катодный, β_c , углы наклона соответствующих линейных участков поляризационных кривых, рассчитанные с использованием метода LEV [274,275]. Значение хи-квадрата (χ^2) при расчете параметров не превышало 0,1, что можно объяснить неидеальной поверхностью исследуемого образца.

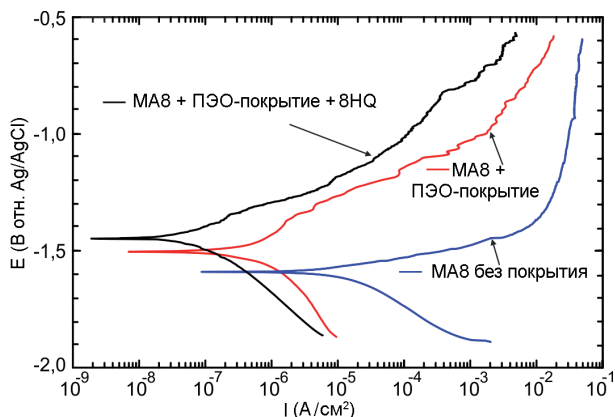


Рис. 4.6. Поляризационные кривые, записанные в 3% растворе хлорида натрия, для сплава МА8 с поверхностными слоями различного уровня антикоррозионной защиты

Таблица 4.1

Основные электрохимические параметры образцов с различными поверхностными слоями

Образец	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$I_c, \text{ А/см}^2$	$E_c, \text{ В}$	$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\beta_a, \text{ мВ/ декада}$	$\beta_c, \text{ мВ/ декада}$
Без покрытия	$1,9 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-1,59	$1,8 \cdot 10^3$	77	169
С ПЭО-покрытием	$3,0 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	-1,51	$6,0 \cdot 10^4$	264	296
С ингибиторсодержащим покрытием	$1,7 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	-1,44	$4,2 \cdot 10^5$	114	168

Примечание. По данным потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии.

Изменение электродного потенциала во время выдержки в 3% растворе NaCl для образцов из магниевых сплавов МА8 с различными видами поверхностной обработки представлено на рис. 4.7. Последнее значение потенциала поддерживалось потенциостатически при последующем проведении измерений методом EIS.

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

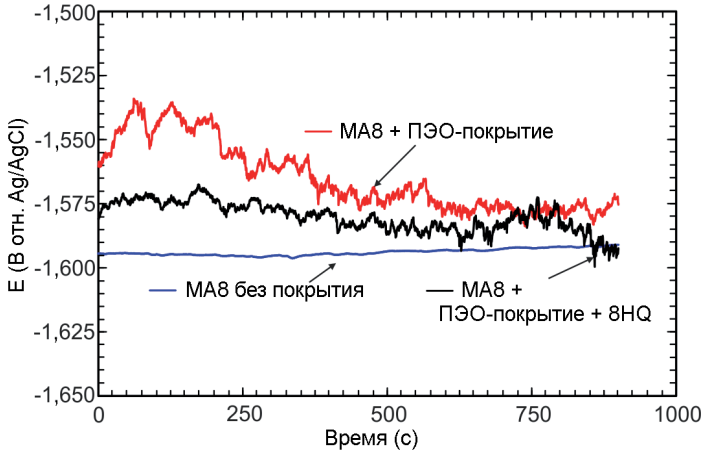


Рис. 4.7. Изменение электрохимического потенциала во времени (15 мин) в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Спектры были получены в 3% растворе NaCl до (рис. 4.8) и после (рис. 4.9) потенциодинамической поляризации, используемой для интенсификации коррозионного процесса. Импедансные спектры содержат экспериментальные данные и теоретические кривые, описывающие экспериментальные результаты посредством ЭЭС (рис. 4.10). Теоретические кривые на рисунках 4.8 и 4.9 построены на основании рассчитанных параметров ЭЭС (табл. 4.2).

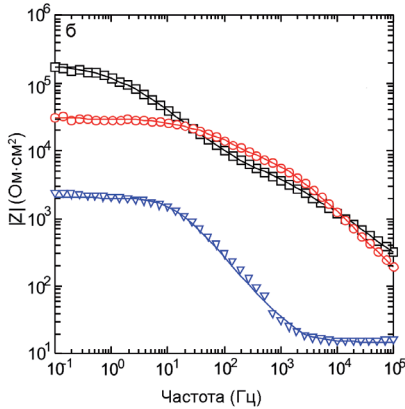


Рис. 4.8. EIS-спектры, полученные в 3% растворе хлорида натрия до проведения потенциодинамической поляризации, для образцов сплава магния без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: (а) – в виде диаграммы Найквиста (комплексная плоскость, зависимость мнимой составляющей импеданса от его реальной составляющей), (б) – в виде диаграмм Бодэ (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты). Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 4.2

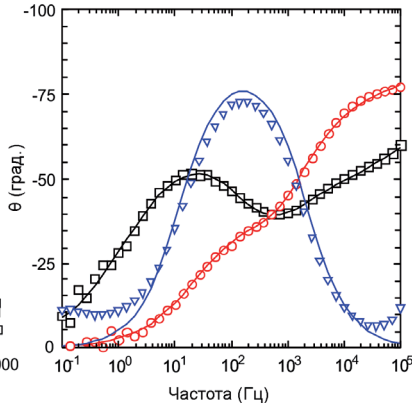
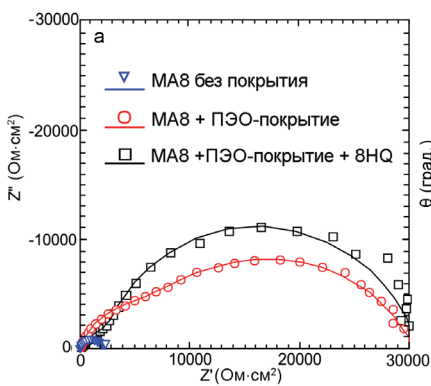


Рис. 4.9. EIS-спектры, снятые в 3% растворе хлорида натрия после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: (а) – диаграммы Найквиста, (б) – диаграммы Боде. Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 4.2

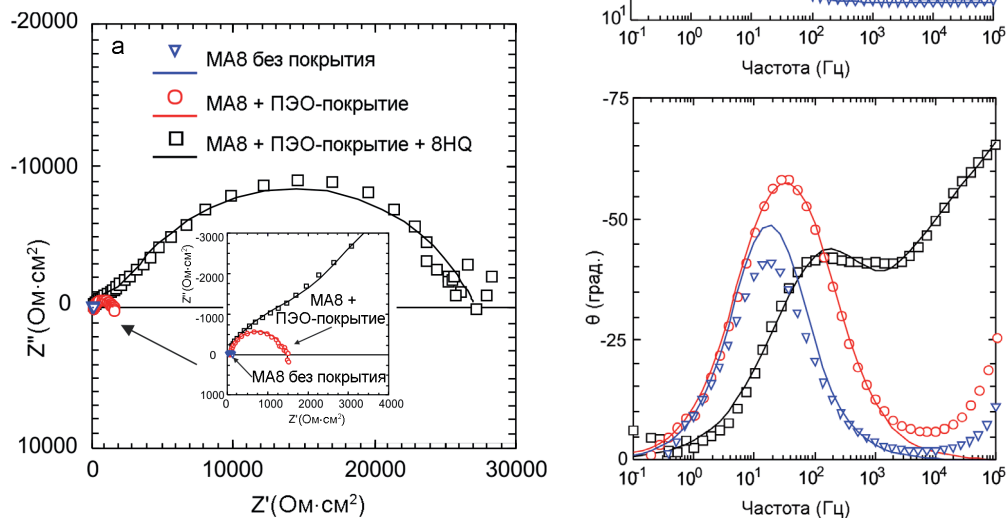
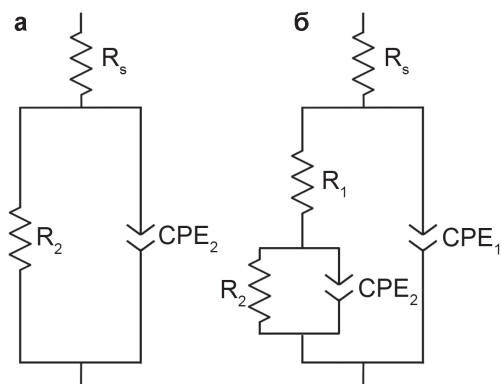


Рис. 4.10. ЭЭС, состоящие из одной R-CPE (а) и двух R-CPE (б) цепочек. R_s – сопротивление электролита. Схемы использовались для моделирования экспериментальных импедансных спектров (рис. 4.8 и 4.9) путем расчета оптимальных параметров (табл. 4.2)



Путем моделирования экспериментальных EIS-данных с использованием ЭЭС рассчитаны электрохимические параметры поверхностной пленки образца без покрытия, а также пористого и беспористого слоев образцов с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием до и после проведения эксперимента потенциодинамической поляризации (табл. 4.2). Погрешность для расчетных значений основных параметров (CPE и R) эквивалентных электрических схем (ЭЭС) не превышала 5 %.

Таблица 4.2.

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

Образец	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
Без покрытия	–	–	–	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,93	$1,7 \cdot 10^3$
	–	–	–	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,96	$1,1 \cdot 10^2$
С ПЭО-покрытием	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,79	$4,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,4 \cdot 10^4$
	–	–	–	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,88	$8,6 \cdot 10^2$
С ингибиторсодержащим покрытием	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,83	$5,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,98	$2,7 \cdot 10^4$
	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,67	$3,9 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	0,76	$2,5 \cdot 10^4$

Анализ графиков зависимости модуля импеданса от частоты (диаграмма Боде, рис. 4.8б) подтверждает выводы, сделанные на основе результатов PDP-теста. Значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца с ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раз выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на 2 порядка выше, чем для сплава без покрытия: $170 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ против 30 и $1,9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ соответственно (табл. 4.1).

Зависимость фазового угла θ от частоты (диаграмма Боде, рис. 4.8б) указывает на изменение морфологии и гетерогенности материала при образовании композиционного ингибиторсодержащего покрытия.

Для образца без покрытия, за счет присутствия на поверхности естественно сформированной оксидно-гидроксидной пленки, импедансный спектр характеризуется одной временной константой (рис. 4.8б), описываемой ЭЭС с одной R – CPE -цепочкой (CPE – элемент постоянного сдвига фаз) (рис. 4.10а) [24]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе для электрохимического моделирования EIS-спектров, хорошо коррелируют с ЭЭС, используемыми различными научными группами [16,280,660–664,416,653–659].

В импедансном спектре базового ПЭО-покрытия две временные константы (рис. 4.8б). Первая, описывающая геометрическую емкость всего покрытия (учитывая его пористую часть), имеет максимум фазового угла при -75° и находится в диапазоне частот от 1 кГц до 0,1 МГц. Менее выраженная вторая временная константа, отражающая беспористую часть ПЭО-слоя, имеет максимум фазового угла при -40° и расположена в диапазоне частот 0,1–1 кГц. EIS-спектры базового и ингибиторсодержащего покрытия описаны с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$) с помощью последовательно-параллельной ЭЭС с двумя R – CPE -цепочками, где элементы R_1 – CPE_1 характеризуют пористую часть защитного слоя, в то время как элементы R_2 – CPE_2 связаны с беспористым слоем (ЭЭС на рис. 4.10б).

Для покрытия, содержащего ингибитор, вторая временная константа в EIS-спектре более выражена, обладает максимумом фазового угла при -50° на более низкочастотном участке (20 Гц) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Это связано с более высоким значением импеданса для ингибиторсодержащего покрытия, рассчитываемого по формуле (2.68). Использование элемента CPE в эквивалентной электрической схеме обусловлено неоднородностью исследуемой системы.

Расчитанные значения параметров элементов ЭЭС (табл. 4.2) полностью согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (табл. 4.1).

Тенденция снижения параметра Q элементов CPE_1 и CPE_2 у ингибиторсодержащего покрытия в сравнении с базовым означает, что вместе с увеличением геометрической толщины покрытия, импрегнированного 8НҚ, и уменьшением диаметра пор возрастает толщина беспористого подслоя за счет осаждения частиц ингибитора коррозии внутри пористой части защитного покрытия. Увеличение сопротивления электролита в порах (R_1) указывает на снижение диаметра каналов пор и общее уменьшение количества дефектов на поверхности покрытия. Отклонение величины параметра n в табл. 4.2 от 1 описывает уровень гетерогенности сформированных слоев.

После проведения потенциодинамической поляризации образцов, активирующей анодное растворение, величина модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0,1$ Гц (рис. 4.9б), составила для образца с ингибитором $26 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, что значительно превышает величину данного параметра для образцов без защитного слоя ($0,13 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) и с базовым ПЭО-слоем ($1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$). Это дополнительно свидетельствует о сохранении повышенных защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия после коррозионного воздействия в результате анодной поляризации.

EIS-спектры, представленные на диаграмме Бode (рис. 4.9б), для базового ПЭО-слоя характеризуются одной ярко выраженной временной константой, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия, реализуемого при PDP-тесте. Импедансный спектр можно моделировать с использованием последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемы, включающей две R - CPE -цепочки (рис. 4.10б), однако при этом точность расчета снижается: $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ для ЭЭС с одной R - CPE -цепочкой (рис. 4.10б), $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-2}$ для ЭЭС с двумя R - CPE -цепочками (рис. 4.10б).

Для ингибиторсодержащего покрытия EIS-спектр по-прежнему характеризуется двумя временными константами, что свидетельствует о более высоком коррозионном сопротивлении данного защитного слоя в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Частотный диапазон для второй временной константы, имеющей максимум фазового угла при -44° , перемещается в направлении более высокой частоты (100 Гц), что говорит о снижении величины импеданса для самовосстанавливающегося защитного слоя в результате PDP-теста. Моделирование импедансных спектров (табл. 4.2) показывает, что если полное сопротивление базового ПЭО-слоя ($R_1 + R_2$) после поляризационного воздействия снижается более чем в 30 раз (с 29 до $0,86 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$), то для ингибиторсодержащего покрытия данная величина практически не изменяется ($32 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ до поляризации и $29 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ после). Это является следствием наличия у покрытия, импрегнированного 8НҚ, дополнительных защитных свойств, активирующихся при интенсивном коррозионном воздействии агрессивной среды и препятствующих значительной деградации образца.

Эффективность действия ингибитора ($ЭИ$) была рассчитана по формуле

$$ЭИ = ((I_{C_0} - I_{C_+}) / I_{C_0}) \cdot 100 \%, \quad (4.1)$$

где I_{C_0} и I_{C_+} – плотность тока коррозии ($\text{А}/\text{см}^2$), рассчитанная по потенциодинамической кривой, для образца с покрытием без ингибитора и с ингибирующим агентом соответственно. Значение $ЭИ$ было равно 75 %.

Установленная величина плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор (табл. 4.1), на 3 порядка ниже значения соответствующего параметра для сплава без защитного слоя. Величина полного сопротивления переменному току (модуля импеданса, измеренного на низкой частоте 0,1 Гц) на 2 порядка превышает значение для образца без покрытия. После потенциодинамической поляризации величина комплексного сопротив-

ления снижается, однако по-прежнему остается на 2 порядка выше для магниевое сплава с ингибиторсодержащим покрытием по сравнению с необработанным сплавом.

Для установления скорости коррозионной деградации с помощью волюмометрического анализа образцы размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм (общая площадь поверхности $2,6 \text{ см}^2$) выдерживали в коррозиметре, заполненном 3% раствором NaCl. Скорость деградации для образцов с импрегнированным 8-оксихинолином защитным покрытием, оцененная согласно уравнению (2.73), через 40 сут пребывания в 3% растворе хлорида натрия, была равна $0,117$ мм/год, для сплава с базовым ПЭО-покрытием – $0,141$ мм/год, а для сплава МА8 без защитного слоя – $1,038$ мм/год. Сравнение этих величин указывает на снижение коррозионной активности на порядок для сплава магния с покрытием, содержащим 8НQ, относительно образца без покрытия и на 17 % – относительно образца с базовым ПЭО-слоем.

Таким образом, разработан способ формирования на поверхности магниевое сплава ингибиторсодержащего защитного покрытия [366]. Импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах. Покрытие, содержащее ингибитор, проявляет улучшенные защитные свойства ($R_p = 420 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; $I_c = 86 \text{ нА/см}^2$) при воздействии коррозионно-активной хлоридсодержащей среды. Плотность тока коррозии для такого покрытия на 3 порядка ниже, а значение модуля импеданса на 2 порядка выше, чем для образца без покрытия. Результаты анализа электрохимических параметров пористой и беспористой частей антикоррозионного слоя, рассчитанных до и после поляризации, свидетельствуют о высоких защитных свойствах ингибиторсодержащего покрытия. Данные свойства проявляются и при интенсивном коррозионном воздействии 3% раствора NaCl, они предотвращают значительное разрушение материала. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными различными научными группами, работающими с ингибиторами коррозии, такими как 8-оксихинолин [163,633,638,639,641,665].

4.3 Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием с искусственно созданным дефектом: кинетика, механизм и защита

Известно, что поры и различные дефекты, присутствующие в покрытиях или возникшие в течение срока службы, создают пути для коррозионной среды, инициирующей коррозионные процессы на поверхности металла [40–42,160,161,666,667]. Поэтому исследование защитных свойств покрытия с искусственным дефектом в присутствии ингибитора коррозии является лучшим способом для понимания и детального изучения кинетики и механизма процесса самовосстановления поверхностных слоев. Для изучения в агрессивной среде интенсивности ингибирования коррозионного процесса самозалечивающегося защитного слоя с искусственно сформированным дефектом была использована система SVET/SIET Applicable Electronics (США). Технологии SVET/SIET позволяют получить детальную информацию о процессе коррозии на границе раздела гетероструктура/электролит и защитных свойствах покрытия [668–672].

При проведении SVET/SIET тестов H^+ -селективный микроэлектрод был откалиброван в $0,05 \text{ М}$ растворах NaCl при фиксированных значениях pH. Угол наклона нернстовской зависимости (электродной функции) составлял $(58,3 \pm 0,5) \text{ мВ/pH}$. Образцом слу-

жила пластина ($2 \times 1 \times 0,2$ см) магниевое сплава МА8 с покрытием, установленная на полимерной таблетке. Исследуемая область образцов варьировала в зависимости от режима съемки и не превышала 16 мм^2 (после изоляции воском). Все образцы были исследованы в $0,05 \text{ M NaCl}$.

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

Эффективность активной антикоррозионной защиты, обеспечиваемой ингибиторсодержащими покрытиями, определяли в области искусственно созданного дефекта. Дефекты формировали для инициации локальной коррозионной активности и мониторинга процесса деградации при погружении материала в агрессивный раствор NaCl [170,666,673].

Перед проведением электрохимических исследований на поверхности базового и самовосстанавливающегося покрытий был сформирован дефект в виде царапины на установке Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария) (рис. 4.11). Скретч-тестирование проведено с помощью алмазного конусного индентора Роквелла с углом 120° и сферическим закруглением радиусом 200 мкм при вершине, при постоянной скорости перемещения индентора 1 мм/мин и нагрузке 8 Н . Длина полученного дефекта на поверхности ПЭО-покрытия была 2 мм , глубина царапины, установленная профилометром, – 20 мкм , ширина – 250 мкм . Для полной сопоставимости полученных результатов геометрические пропорции царапины на ингибиторсодержащем покрытии и базовом ПЭО-слое были идентичны.

Чтобы оценить степень подавления коррозионной активности на микроуровне в области дефекта на ингибиторсодержащем покрытии, были проведены локальные электрохимические измерения [674].

Морфология поверхности и толщина полученного покрытия исследованы с помощью СЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения ингибиторсодержащего покрытия (рис. 4.12). Поперечное сечение ПЭО-покрытия готовили методом шлифовки и полировки образца (методика описана в разделе 2.5). Установлено, что после введения в пористую часть покрытия ингибитора коррозии его средняя толщина, 16 мкм , не изменилась. Поверхность композиционного покрытия является однородной, имеет пористую структуру, которая служит в качестве контейнера для ингибитора.

В области с искусственно созданным дефектом базового ПЭО-покрытия процесс коррозии начался сразу после взаимодействия дефектной области с $0,05 \text{ M}$ раствором NaCl . Спустя 2 ч пребывания образца в агрессивной среде была зафиксирована методом SVET локальная анодная зона (зона с высокими значениями плотности тока) в левой части дефектной области (рис. 4.13).

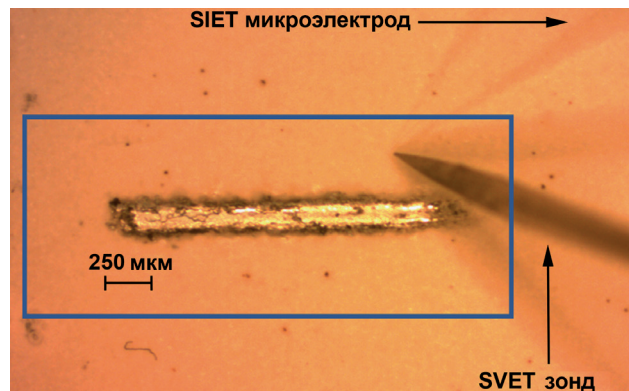


Рис. 4.11. Искусственный дефект на поверхности базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8. Контуром обозначена исследуемая область

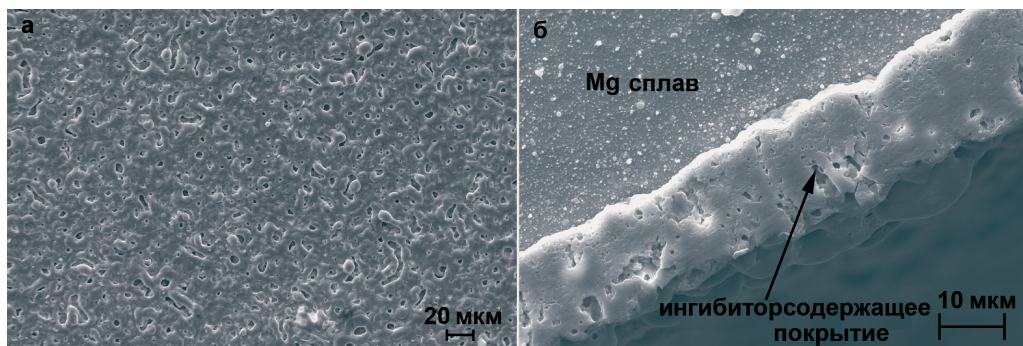


Рис. 4.12. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ингибиторсодержащего покрытия. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40

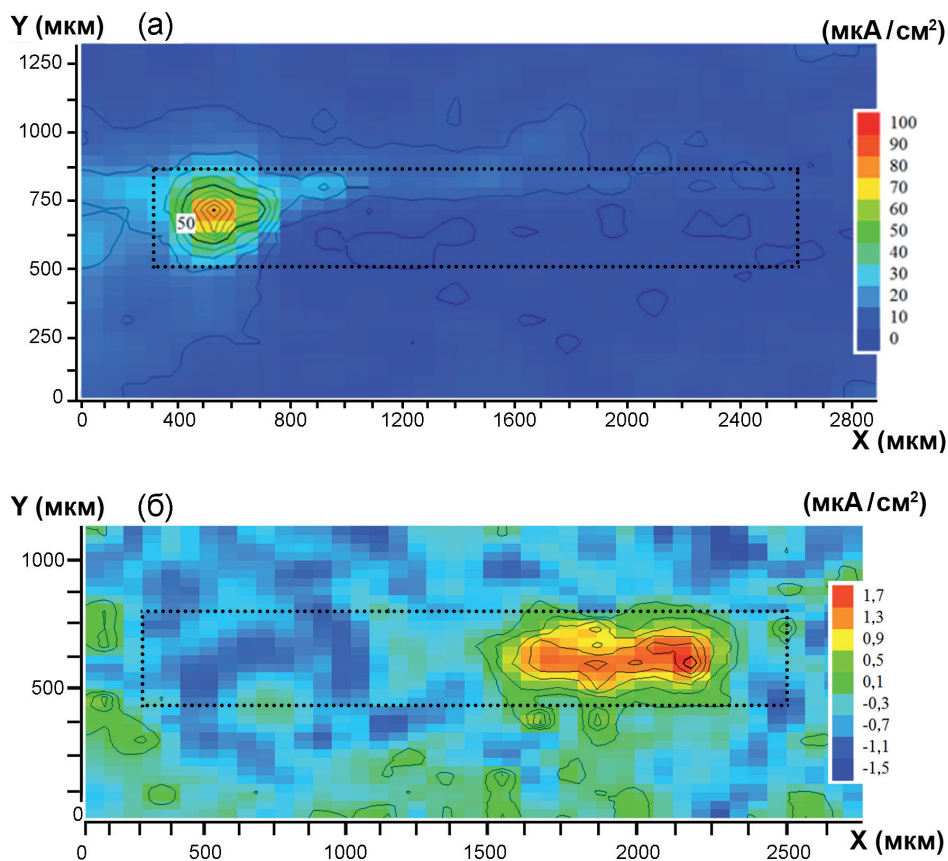


Рис. 4.13. Карты SVET, отражающие распределение локальной плотности тока по поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной областью (а) спустя 2 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl и самозалечивающегося покрытия с дефектной областью (б) спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Красно-оранжевая зона – анодная область с более высокими значениями плотности тока. Область царапины обозначена пунктиром. Исследуемая зона отмечена контуром на рис. 4.11.

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

Активацию коррозионного процесса для образца с ингибиторсодержащим покрытием на правом участке дефектной области зарегистрировали технологией SVET спустя 4 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде (рис. 4.13). Было установлено формирование анодной зоны.

По данным SVET, для магниевого сплава с базовым ПЭО-слоем (рис. 4.13) спустя 2 ч экспонирования в коррозионной среде максимальная разница значений плотности тока (Δi_{max}) между катодными (областями с низкими значениями плотности тока) и анодными зонами составила 100 мкА/см^2 . Для самовосстанавливающегося покрытия интенсификация коррозионного процесса (формирование анодной зоны) произошла только спустя 4 ч экспонирования. Разность плотности тока между катодной и анодной зонами была равна $\Delta i_{max} = 3,2 \text{ мкА/см}^2$ (рис. 4.13).

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

С помощью технологии SIET на базовом ПЭО-покрытии в области царапины было зарегистрировано формирование микрогальванопары спустя 2 ч воздействия агрессивной среды на образец (рис. 4.14). Правая часть дефектной зоны выступает в роли локального катода (область с более высокими значениями pH), левая – в роли локального анода (область с меньшими значениями pH).

Реакция восстановления водорода из воды служит основным катодным процессом (2.46), приводящим к локальному подщелачиванию среды, в результате чего, согласно

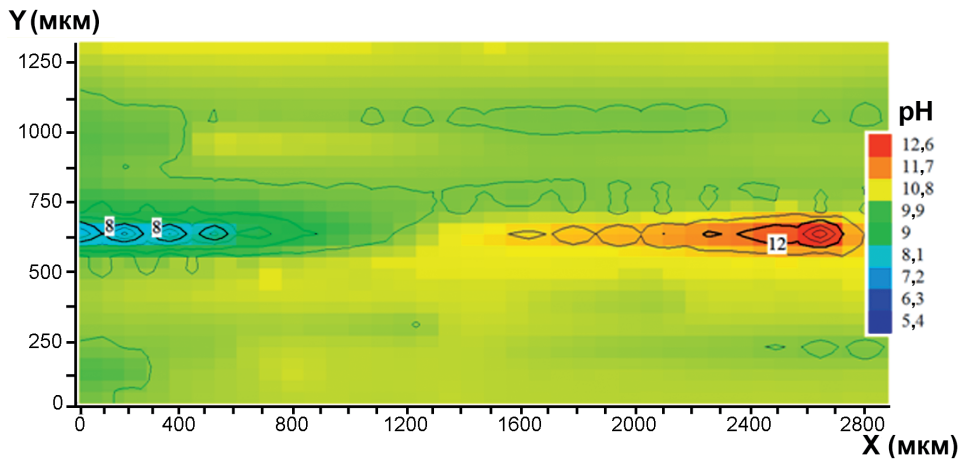


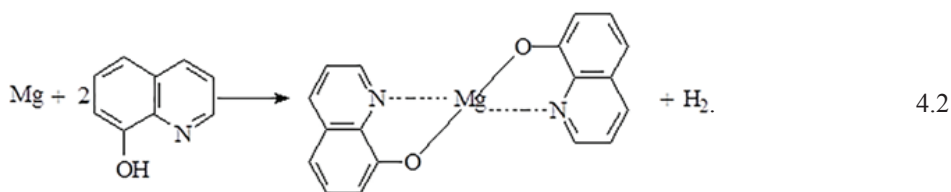
Рис. 4.14. Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной зоной спустя 2 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl. Произошло формирование микрогальванопары. Красно-оранжевая зона – катодная область, синяя – анодная

экспериментальным данным метода SIET, pH раствора повышается до 12,6. В анодной области реализуется окисление магниевого сплава (2.4).

Снижение pH в локальной анодной зоне до значения <8 (рис. 4.14) объясняется реакцией растворения и гидролиза магния (3.13).

Учитывая, что величина pH в дефектной зоне базового ПЭО-слоя достигает 12 (рис. 4.14), в самозалечивающемся покрытии ингибитор коррозии, адсорбированный на поверхности и в порах близлежащего неповрежденного ПЭО-слоя, будет интенсивнее растворяться и взаимодействовать с ионами Mg^{2+} , так как растворимость 8HQ увеличивается в щелочных средах [87,170].

Повышение защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия обусловлено реакцией 8HQ с ионами магния, образованными по реакции (2.4), с формированием внутрикомплексного хелатного соединения, а именно оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, защищающего ПЭО-слой от прямого коррозионного воздействия агрессивной среды (обобщенная реакция (4.2)). 8HQ слабо растворим в водных растворах при $pH = 7$ и в результате импрегнации ПЭО-слоя осаждается на поверхности и в порах покрытия, где находится в исходном состоянии. Химическая реакция 8HQ с ионами магния реализуется после повреждения покрытия (формирования микродефектов) в ходе процесса коррозии и осуществляется по обозначенному выше механизму с образованием малорастворимого хелатного комплекса. Изменения pH в зоне дефекта – в анодной (2.4, 3.13) и катодной областях (2.46) – повышают растворимость 8-оксихинолина и обеспечивают его взаимодействие с ионами Mg^{2+} (4.2):



Спустя 4 ч выдержки образца с самозалечивающимся покрытием в 0,05 М растворе NaCl методом SIET в области царапины (анодный участок) было зарегистрировано более высокое значение pH по сравнению с бездефектным участком (катодными областями) покрытия (рис. 4.15). Полученный результат вызван реакцией ионов Mg^{2+} , выделившихся при анодном процессе деструкции сплава (2.4), с адсорбированным в порах и на поверхности защитного слоя 8HQ по обобщенной реакции (4.2). Высокие значения pH объясняются присутствием ионов OH^- , образованных при катодном процессе коррозии магния (2.46). Взаимодействие ионов магния с 8-оксихинолином по реакции (4.2) создает избыток несвязанных гидроксид-ионов в зоне дефекта, в то время как на поверхности базового ПЭО-покрытия (без 8HQ) ионы Mg связывают гидроксид-ионы и, следовательно, не могут предотвратить снижение pH (3.13).

Невысокая величина $\Delta pH = 0,6$ между точками экстремума в анодной и катодной зонах сплава с самозалечивающимся покрытием (рис. 4.15) при экспонировании в 0,05 М растворе NaCl по сравнению с начальным значением $\Delta pH = 7,2$ для базового ПЭО-покрытия (рис. 4.14) указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с покрытием, импрегнированным ингибитором. Данный результат обусловлен взаимозависимостью параллельных реакций (2.46) и (2.4): при медленном окислении магния (2.4) за счет импрегнирования 8HQ в покрытие скорость эмиссии OH^- в коррозионную среду (2.46) также не будет высокой, и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.

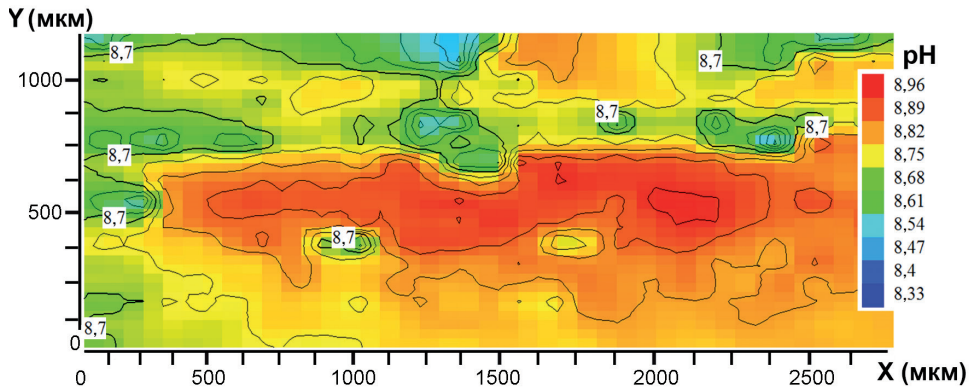


Рис. 4.15. Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Катодные зоны отмечены синим, зеленым и желтым цветом. Анодная зона – область с более высокими значениями pH

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

Основными химическими реакциями, реализующимися в процессе коррозии и самозалечивания, являются (2.4, 2.46, 3.13, 4.2). Среди них катодная реакция выделения водорода (2.46), за которой следуют процесс подщелачивания среды (выделение гидроксид-ионов) и анодная реакция растворения магния (2.4). Это стандартный процесс, происходящий в зоне дефекта для базового ПЭО-покрытия. Усиление защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия является результатом образования $\text{Mg}(\text{8HQ})_2$ в зоне дефекта (анодные участки). Данные процессы на поверхности покрытий в хлоридсодержащих средах подтверждены методами SVET и SIET. В таких средах в области дефекта могут происходить и другие химические реакции, но, согласно литературным данным [9,255] и результатам предыдущих исследований [131], эти реакции не оказывают существенного влияния на основной процесс коррозии магния и его сплавов.

Деградация локальной анодной зоны была подтверждена данными оптической микроскопии (рис. 4.16, левая часть зоны дефекта). Следует отметить, что через 18 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде зарегистрировано методом SVET снижение электрохимической активности в дефектной зоне, что связано со снижением скорости коррозионного процесса за счет пассивации материала, формирования пленки продуктов коррозионного разрушения материала, состоящей преимущественно из $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Теоретически это снижение могло быть также обусловлено снижением чувствительности метода SVET к определению локальной плотности тока из-за того, что с увеличением глубины дефектной области в результате интенсивного растворения магниевых сплавов увеличивается расстояние между зондом и поверхностью образца. Однако с помощью технологии SIET, обладающей более высокой чувствительностью для установления коррозионного поведения материала на микроуровне, было зафиксировано изменение значений локального pH.

Сопоставляя оптические изображения образцов с покрытиями после 24 ч пребывания в хлоридсодержащем растворе (рис. 4.16), можно заключить, что покрытие с ингиби-

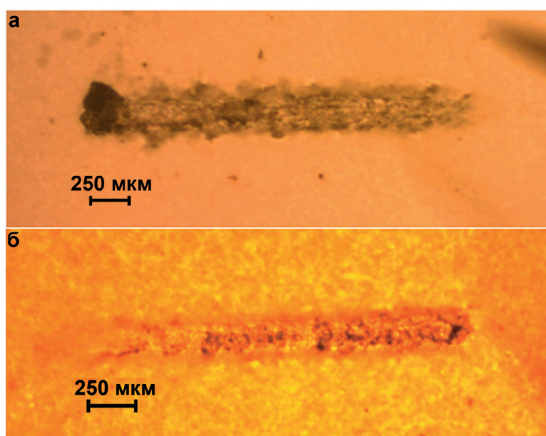


Рис. 4.16. Оптическое изображение поверхности образцов с дефектом в базовом ПЭО-слое (а) и в самозалечивающемся покрытии (б) спустя 24 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl

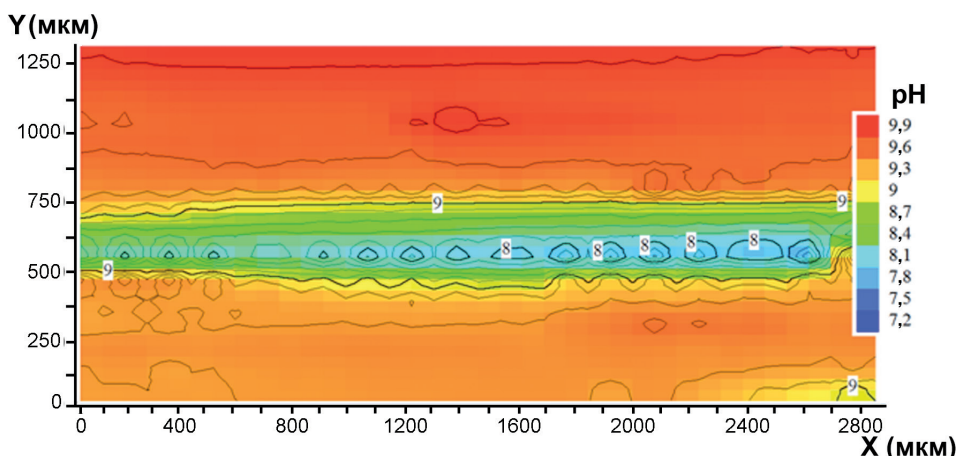


Рис. 4.17. Карта SIET по распределению pH на поверхности образца с дефектом в базовом ПЭО-покрытии спустя 30 ч пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl. Вся зона дефекта стала анодной (синяя область)

тором коррозии подверглось коррозионной деградации незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наибольшая деструкция в зоне дефекта наблюдается в ее правой области (рис. 4.16б), что согласуется с результатами SVET (рис. 4.13): на данном участке была зафиксирована зона локальной анодной активности, характеризующаяся высокими значениями локальной плотности тока.

Процесс коррозии на поверхности базового ПЭО-слоя, согласно данным SIET, начал равномерно развиваться по всей зоне дефекта после 30 ч выдержки образца (рис. 4.17). Значения pH во всей зоне дефекта были менее 8, т.е. вся эта область была анодной.

У образца с ингибиторсодержащим покрытием спустя 30 ч выдержки локальная плотность тока в зоне дефекта возрастает до 6 мкА/см^2 (рис. 4.18а). Интенсификация коррозионной активности наблюдается по всему дефектному участку (зеленая, желтая и красная зоны) с локализацией анодной области в левой части царапины (желтая область). Судя по значениям локального pH, полученным методом SIET, электрохимическая активность в зоне дефекта ингибируется 8-оксихинолином, так как в зоне царапины по-прежнему

регистрируется подщелачивание среды. Отметим, что на этом этапе выдержки образца в результате аккумуляции OH^- верхний предел pH увеличился всего на 0,77 по сравнению с таковым для образца через 4 ч пребывания в растворе: 9,73 (рис. 4.18б) против 8,96 (рис. 4.15). Величина $\Delta\text{pH} = 0,56$ против $\Delta\text{pH} = 2,7$ для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.17), что свидетельствует о более низкой скорости коррозионных процессов, вызывающих деструкцию материала (реакции 2.4, 2.46), в области дефекта самозалечивающегося покрытия.

Как следует из результатов, полученных методом SVET (рис. 4.19), в локальной анодной зоне искусственно сформированного дефекта на поверхности ингибиторсодержащего покрытия наблюдается постепенное увеличение коррозионной деградации (увеличение плотности тока со временем выдержки). Тем не менее максимальная плотность тока для самовосстанавливающегося покрытия спустя 7 сут выдержки достигает всего 12 мкА/см^2 , в то время как для образца с базовым ПЭО-слоем уже после 2 ч пребывания в агрессивной среде значение локальной плотности тока в зоне дефекта было равно 100 мкА/см^2 (рис. 4.13). Таким образом, в результате импрегнирования покрытия ингибитором интен-

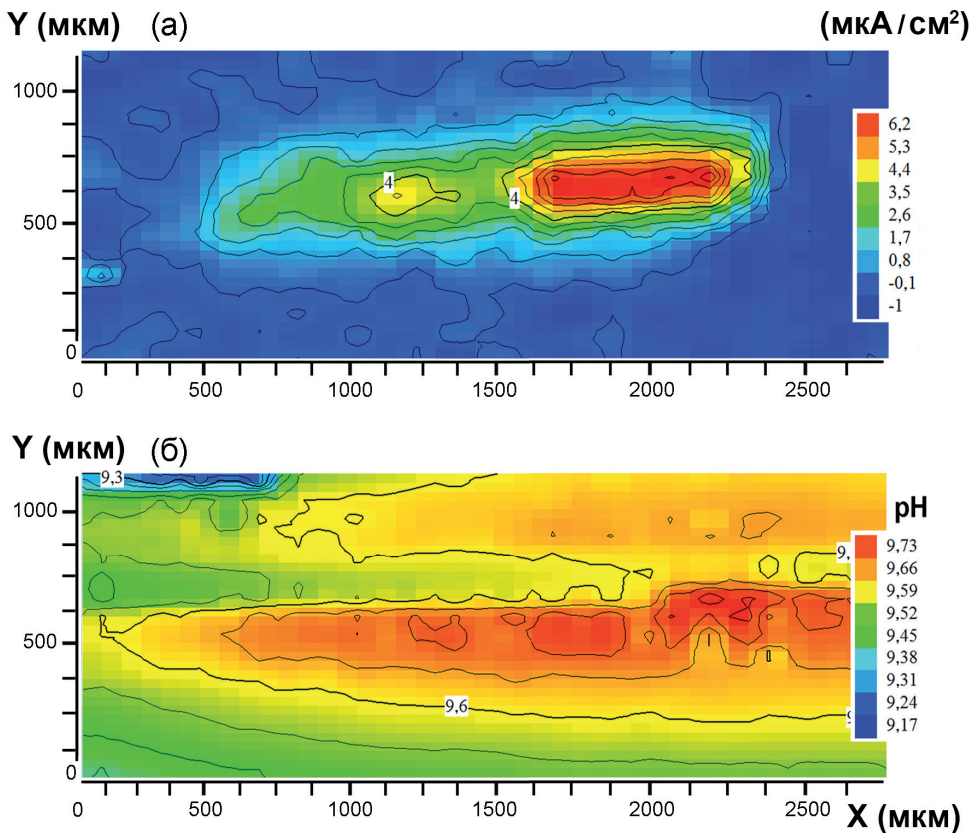


Рис. 4.18. Карты SVET (а) и SIET (б) распределения значений локальных плотности тока и pH по поверхности образца с дефектом в ПЭО-покрытии, пропитанном ингибитором коррозии, спустя 30 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Процесс коррозии начал развиваться более интенсивно по всей длине дефекта

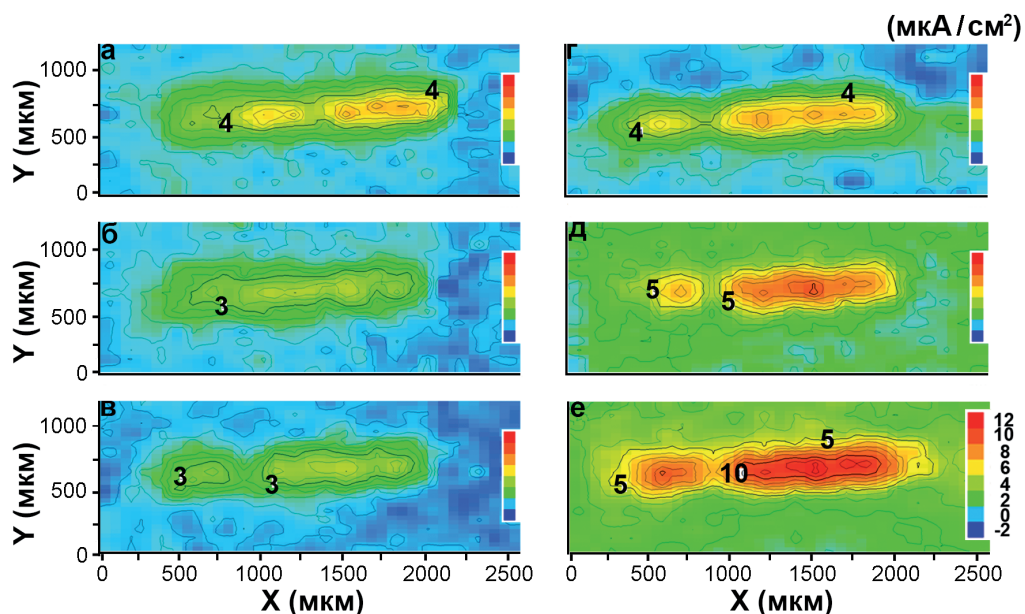


Рис. 4.19. Картирование методом SVET, представляющее динамику распределения значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после пребывания в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). С увеличением времени выдержки образца увеличиваются значения плотности тока в локальной анодной области искусственно созданного дефекта (центральная часть карт)

сивность протекания коррозионного процесса на поверхности самовосстанавливающегося покрытия снизилась в сравнении с базовым ПЭО-слоем в 8 раз.

Эти данные согласуются с результатами оптической микроскопии (рис. 4.20), отражающими частичную деструкцию магниевое сплава в области дефекта в результате агрессивного действия хлоридсодержащей среды. В ходе выдержки образца область коррозионного разрушения увеличивается, тем не менее скорость деградации сплава с ингибиторсодержащим покрытием существенно ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.16).

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия в течение 7 сут выдержки образца в коррозионно-активной среде (рис. 4.21) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8НQ даже после недельной выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Зона дефекта по-прежнему является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца, что указывает на защиту ингибитором анодного участка поверхности от коррозии. Величина ΔpH по поверхности образца равна 1,2, что свидетельствует о реализации эффекта самозалечивания в области искусственно сформированного дефекта после 7 сут пребывания в агрессивной среде. Для ПЭО-покрытия, не импрегнированного ингибитором коррозии, спустя 2 ч выдержки в 0,05 М растворе хлорида натрия величина ΔpH была 7,2, т.е. в 6 раз выше значения данного параметра для самовосстанавливающегося покрытия.

По завершении электрохимических SVET/SIET-испытаний образцы с базовым ПЭО-слоем и с самозалечивающимся покрытием промыли деионизированной водой для

Рис. 4.20. Фотографии, отражающие коррозионное разрушение в области дефекта на образце с самозалечивающимся покрытием после пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) сут

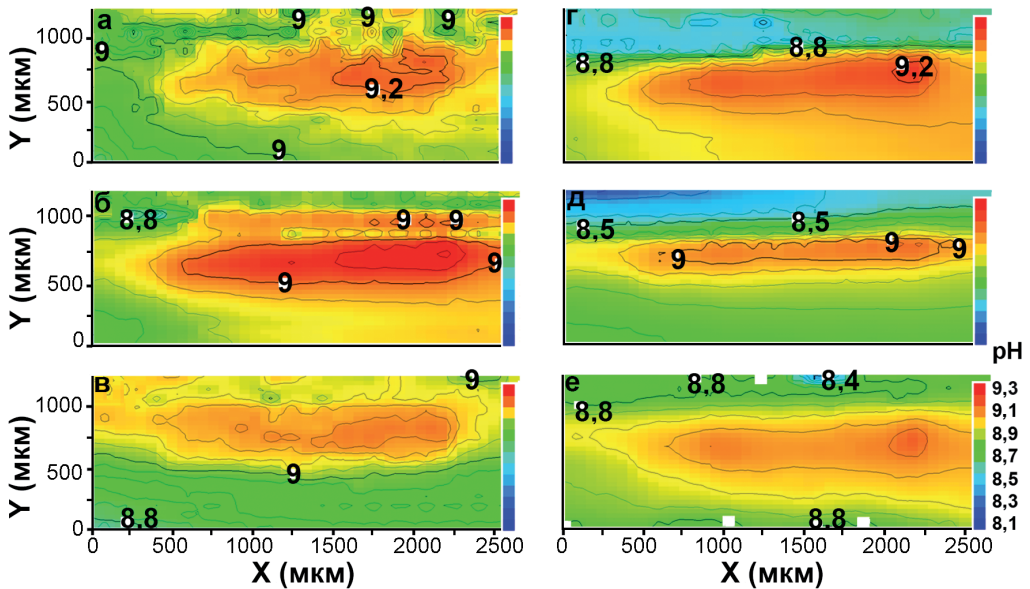
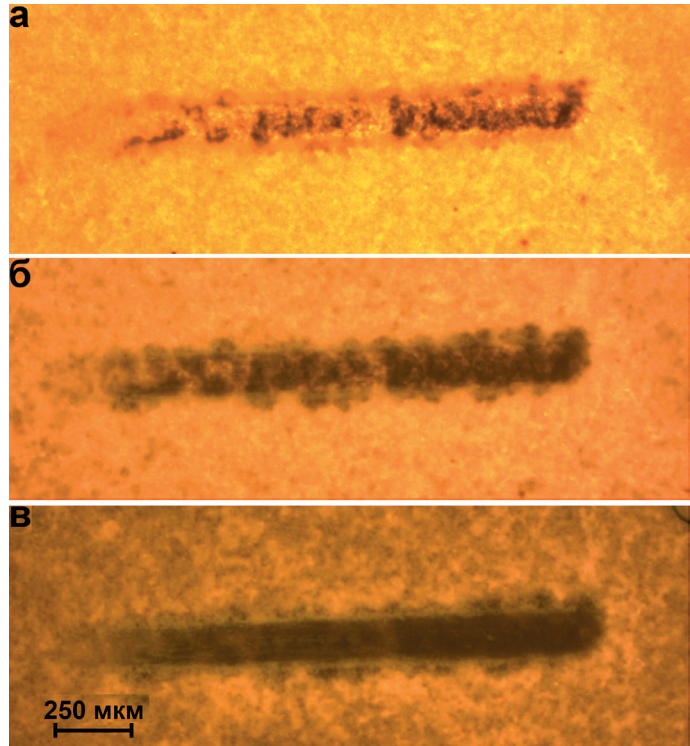


Рис. 4.21. Карты SIET, представляющие динамику распределения значений локального pH для образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после выдержки в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). Зона дефекта (центральная часть карт SIET) стала более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью покрытия

удаления образовавшихся в области дефекта продуктов коррозионного процесса и высушили. С помощью профилометра измерили глубину искусственно сформированного дефекта после выдержки образцов в агрессивной среде. Для базового ПЭО-слоя глубина дефекта составила 23 мкм, для ингибиторсодержащего – 20 мкм. До начала коррозионного процесса глубина царапины на обоих покрытиях была одинакова – 20 мкм.

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

Таким образом, результаты, полученные локальными сканирующими методами, показывают, что импрегнация ПЭО-слоя ингибитором обеспечивает покрытие защитные антикоррозионные свойства и функции самовосстановления при повреждении и эксплуатации в коррозионно-активной среде. С помощью метода SVET на основе определения разницы значений плотности тока между катодными и анодными участками установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина (3 г/л), ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия окружающей среды (0,05 М раствор NaCl) увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (происходит снижение плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см²) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET путем анализа характера распределения значений локального pH на поверхности образца определен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия.

4.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов

Выше показано, что морфология ПЭО-покрытия позволяет модифицировать оксидный слой ингибиторами, способствующими существенному улучшению коррозионных свойств изделия в целом. Описано формирование самозалечивающегося покрытия на сплаве магния МА8 в силикатно-фторидном электролите с использованием метода ПЭО и последующего импрегнирования его пористой части ингибитором коррозии [87,170,270]. Установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав 8-оксихинолина, а также предложен механизм самовосстановления.

Для повышения коррозионных характеристик полученного покрытия и снижения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора предложена дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8HQ ПЭО-покрытии [675]. Такой слой должен способствовать повышению коррозионной стойкости, а также обеспечивать направленное действие ингибитора при повреждении покрытия и нарушении его целостности. Для проверки данной гипотезы необходимо устано-

вить влияние операций создания композиционного слоя, а именно импрегнирования ингибитором и последующего формирования полимерного слоя, на коррозионные свойства защищаемого материала.

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

Для оценки эффективности влияния ингибитора на антикоррозионные свойства различных защитных слоев предварительно сформировали две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в силикатно-фторидном (СФ) электролите по методике, описанной в разделе 2.2.1. Вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ-электролит), по методике, представленной в разделе 3.6.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе все образцы с ПЭО-слоем на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина (ПЭО+8НҚ) согласно методике в разделе 4.2.

Затем поры ингибиторсодержащего покрытия контролируемо запечатывали полимером. Были сформированы два вида гибридных покрытий. Первый – с использованием 15% суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) в изопропанолe методом погружения (см. раздел 2.5). Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270°C . Затем образцы охлаждали до 25°C . В данной работе использовали однократную (1х) и трехкратную (3х) обработку: ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(1х) и ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(3х). Второй вид покрытия (ПЭО+8НҚ+ПВДФ) получали также методом погружения (путем однократного окунания) с применением 6% раствора поливинилиденфторида (ПВДФ) (MPI Coprogation, США) в N-метил-2-пирролидоне ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70°C в течение 120 мин и охлаждали до 25°C . Для определения эффективности действия ингибитора коррозии были также созданы образцы с покрытиями, не импрегнированными 8НҚ: ПЭО, ПЭО+УПТФЭ(1х), ПЭО+УПТФЭ(3х), ПЭО+ПВДФ.

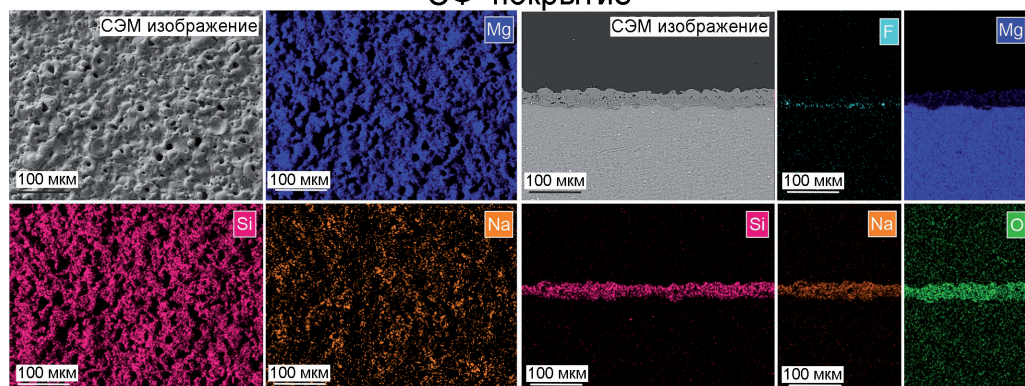
СЭМ–ЭДС-анализ

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

По данным СЭМ–ЭДС-анализа, СФ-покрытие по сравнению с ГФ-покрытием имеет более плотную структуру с меньшим количеством пор меньшего размера (рис. 4.22). Средний размер пор 9 ± 3 и 18 ± 4 мкм, а средняя толщина покрытия 32 ± 4 и 81 ± 14 мкм для СФ- и ГФ-покрытий соответственно. В оксидном слое, полученном в СФ-электролите, высокое содержание кремния, натрия и магния. Эти элементы равномерно распределены по поверхности и по толщине покрытия. Наличие тонкой полосы фтора вблизи подложки является результатом активации поверхности магниевое сплава ионами F^- в процессе окисления и образования MgF_2 . Основу ГФ-покрытия составляют кальций, фосфор, магний, кремний и натрий. Эти элементы распределены по всей толщине защитного слоя.

Обработка ПЭО-покрытия 8-оксихинолином изменяет морфологию верхнего слоя. Внешний вид цветковидных структур на поверхности видим на рис. 4.23. Наличие углерода на поверхности и в порах указывает на присутствие 8НҚ в самой верхней части покрытия, а также на его проникновение в пористую часть ПЭО-слоя в результате про-

СФ-покрытие



ГФ-покрытие

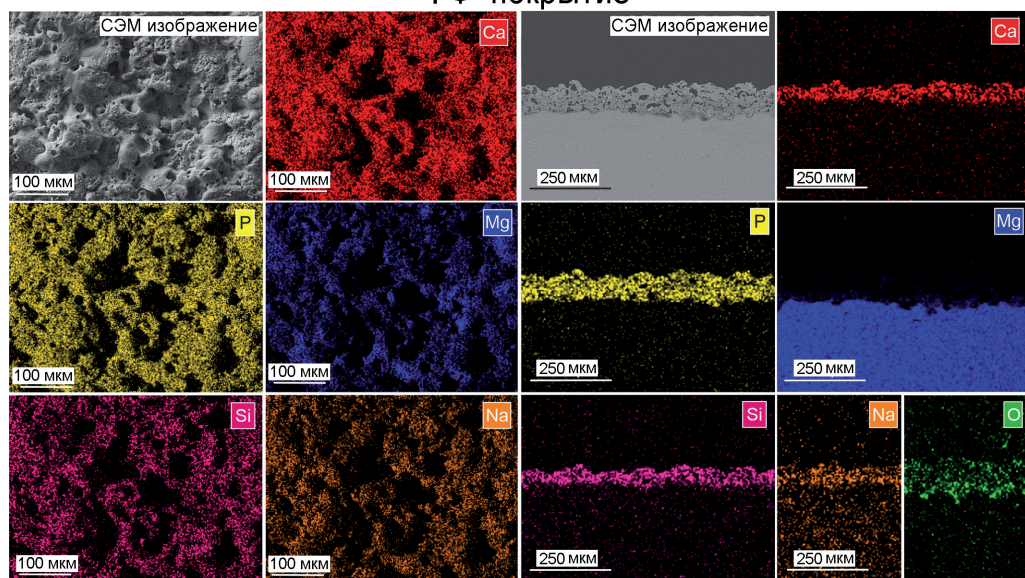


Рис. 4.22. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и ГФ-электролитах

должительного процесса импрегнирования покрытия. Из рис. 4.23 следует также, что 8HQ не оказывает отрицательного воздействия на микроструктуру ПЭО-покрытия и не приводит к его разрушению. Более того, формирование кристаллических структур на поверхности ПЭО-слоя после ингибирования 8-оксихинолином способствует повышению однородности поверхности, что свидетельствует о распределении хелатирующего агента в порах и микродефектах.

Чтобы установить влияние обработки полимером на морфологию ПЭО-покрытия, провели СЭМ–ЭДС-анализ образцов ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3х). Анализ данных показал, что поверхность образцов с защитными слоями на обоих типах базовых ПЭО-покрытий в результате полимерной обработки становится более гладкой (рис. 4.24). Большая часть пор покрытия запечатана УПТФЭ, что подтверждается наличием большого количества

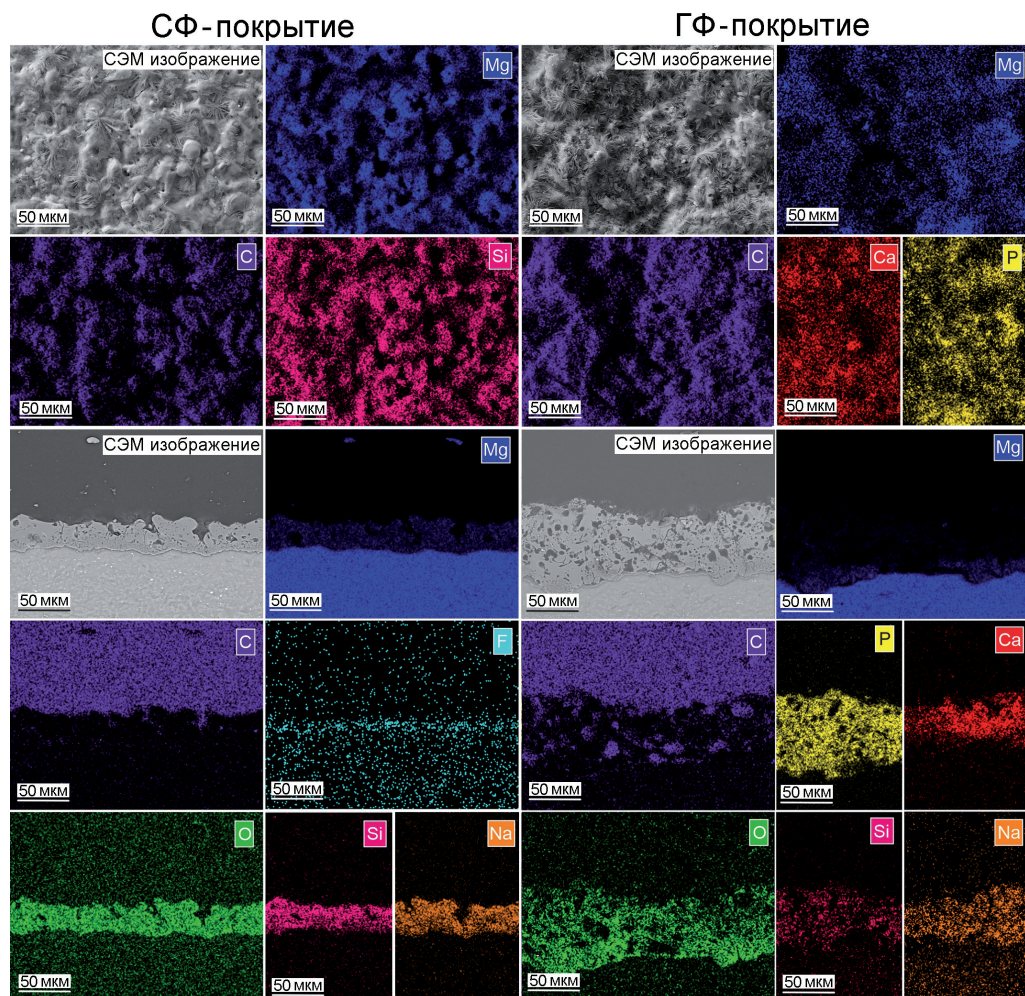


Рис. 4.23. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием (ПЭО+8НҚ), сформированным в СФ- и ГФ-электролитах

фтора и углерода на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя. Однако наличие кальция в виде круглых участков на поверхности ГФ-пленки свидетельствует о том, что в результате сложной морфологии ПЭО-покрытия слой УПТФЭ не является сплошным и однородным. Это может способствовать более быстрой эмиссии 8НҚ и, возможно, лучшим защитным свойствам композиционного ГФ-покрытия с УПТФЭ на начальной стадии коррозионного процесса по сравнению с соответствующим типом защитного СФ-слоя.

Импregnация пор покрытия при помощи ПВДФ также повышает однородность поверхности (рис. 4.25). Подобно УПТФЭ, ПВДФ-обработка также обеспечивает проникновение коррозионной среды к оксидному ГФ-покрытию через поры в полимерном слое. Однако в случае СФ-покрытия такая обработка существенно снижает шероховатость поверхности.

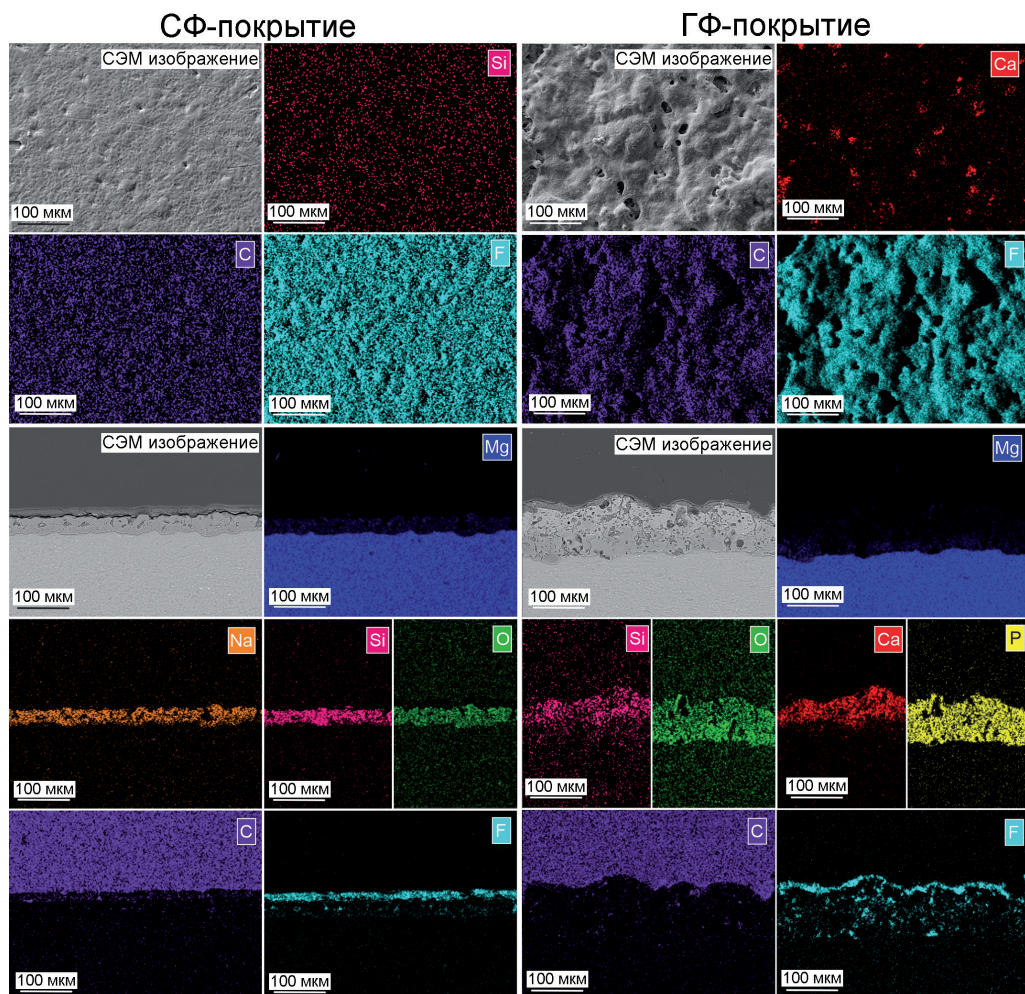


Рис. 4.24. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и ГФ-электролитах и обработанным полимером УПТФЭ

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния

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

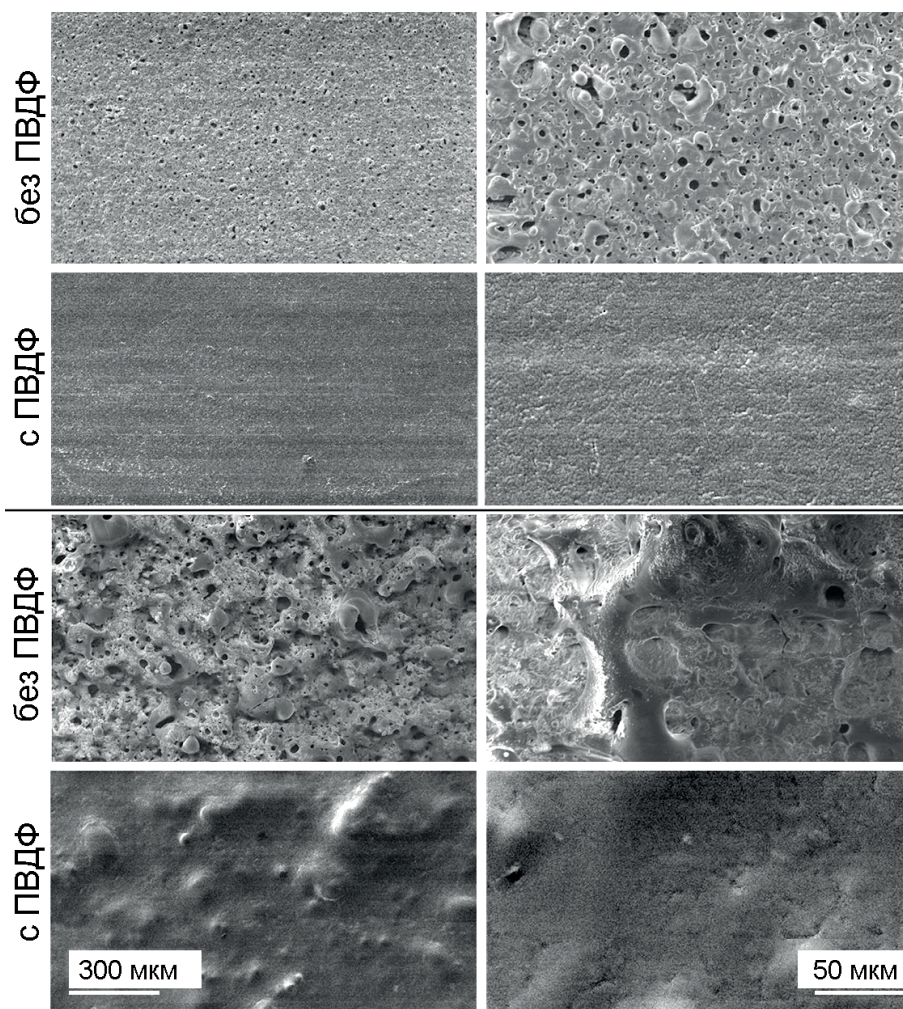


Рис. 4.25. СЭМ-изображения морфологии поверхности СФ- и ГФ-покрытий с ингибитором до и после обработки раствором ПВДФ

волны 532 нм и программного обеспечения WITec Control. Мощность лазера уменьшили до 25 мВт, чтобы предотвратить локальный нагрев и возможную деградацию слоя ингибитора.

На рис. 4.26 представлены два спектра микрокомбинационного рассеяния света: для кристалла порошка 8HQ и с поверхности ПЭО-покрытия, содержащего 8HQ. На спектре 8HQ установлены пики при 110, 483 и 717 см^{-1} , которые отвечают за торсионные колебания хинолинового кольца [676], и при 1068 и 1141 см^{-1} , соответствующие плоскостным изгибным колебаниям хинолинового кольца [676]. Спектр комбинационного рассеяния света образца с покрытием, содержащим ингибитор, имеет те же пики 110, 717 и 1141 см^{-1} , что свидетельствует об успешном импрегнировании ПЭО-слоя. Однако этот спектр показывает дополнительные полосы по сравнению со спектром порошка 8HQ – пики при 401, 823 и 962 см^{-1} . Пик на 401 см^{-1} приписывается изгибному колебанию ν_2

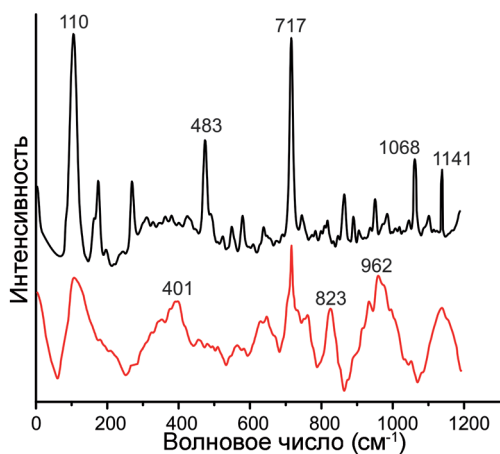


Рис. 4.26. Спектры микрокомбинационного рассеяния, полученные для кристалла порошка 8HQ (верхняя кривая) и с поверхности ПЭО-покрытия, импрегнированного 8HQ

фосфатных групп (HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}) [424]. Пик при 823 см^{-1} может быть отнесен к присутствию силикатов в тетраэдрической конфигурации [677,678]. Широкая полоса 962 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями (ν_1) группы PO_4^{3-} фазы апатита [391]. Эти три полосы связаны с ПЭО-покрытием, т.е. с присутствием ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) и гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в его составе [146].

Распределение 8HQ в составе ГФ-покрытия анализировали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии в режиме сканирования (рис. 4.27). Были построены 2D-карты распределения интенсивности 8HQ на пористом слое ПЭО-покрытия. 2500 спектров микрокомбинационного рассеяния света получено из двух различных зон защитного покрытия (каждая зона содержала 50×50 спектров, время интегрирования 1 с), представленных на оптических изображениях (рис. 4.27 а, г). Размер анализируемой области поверхности составил 200×200 и

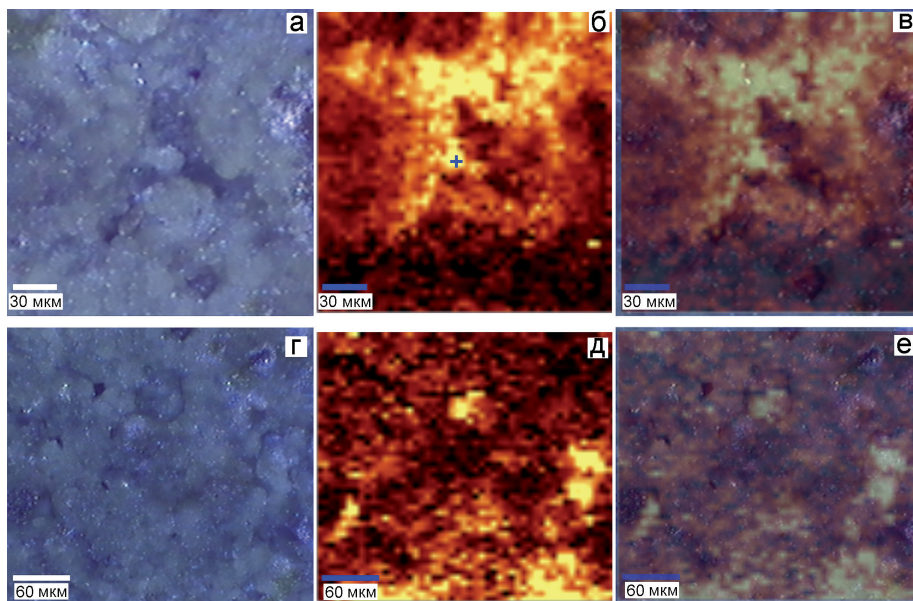


Рис. 4.27. Оптические изображения исследуемой области ПЭО-слоя, содержащего ингибитор коррозии (а, г); соответствующие 2D-карты распределения интенсивности 8HQ на поверхности покрытия (б, д); оптические изображения, совмещенные с 2D-картами (в, е). Символ «+» показывает точку на поверхности образца, в которой был снят спектр микрокомбинационного рассеяния, представленный на рис. 4.26 (нижняя кривая)

320 × 280 мкм. 2D-карта распределения интенсивности построена с использованием фильтра, который применялся ко всем спектрам в диапазоне от 690 до 750 см⁻¹, что соответствует интенсивной полосе 8HQ при 717 см⁻¹ (рис. 4.26). Обе полученные карты (рис. 4.27 б, д) демонстрируют высокую интенсивность распределения 8HQ на поверхности ПЭО-покрытия (желто-оранжевые области), что также видно на оптических изображениях. Дополнительную информацию можно получить при наложении 2D-карты интенсивности на оптические изображения (рис. 4.27 в, е). Анализ данных показывает, что большая часть 8HQ адсорбируется на поверхности ПЭО-слоя (рис. 4.27в), при этом некоторая часть ингибитора проникает также в поры защитного покрытия (рис. 4.27е).

Традиционные электрохимические методы

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

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации с использованием электрохимической системы 12558WB исследовали взаимное влияние ингибитора и полимерной обработки на защитные свойства покрытий в 3% растворе хлорида натрия. Для стабилизации электродного потенциала образцы перед проведением измерений выдерживали в электролите 15 мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ) Hg/Hg₂Cl₂, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 В).

Импедансные спектры для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8-оксихинолином и обработанного полимером, обнаруживают повышение значений модуля импеданса $|Z|$ во всем частотном диапазоне (рис. 4.28). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности обработки (табл. 4.3). Зависимость фазового угла θ от частоты указывает на изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. В импедансных спектрах присутствуют две временные константы, отвечающие за внутренний беспористый и внешний пористый слой. В данной работе использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 4.10б) [87]. Анализ расчетных параметров эквивалентных электрических схем (табл. 4.3) показывает существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при импрегнировании 8HQ. Сопротивление внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоя покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев (Q) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении ингибитора и полимера. Общее сопротивление (R_1+R_2) для исследуемых композиционных слоев с 8HQ возрастает в 1,5–27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

Покрытия, сформированные в ГФ-электролите, по данным EIS (рис. 4.29–4.30), также демонстрируют положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев.

8HQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза ($|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ до обработки, $4,7 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ – после обработки), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (величины $|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}}$ для соответствующих покрытий без добавления ингибитора и импрегнированных 8HQ см. в табл. 4.3). При этом значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}}$ для

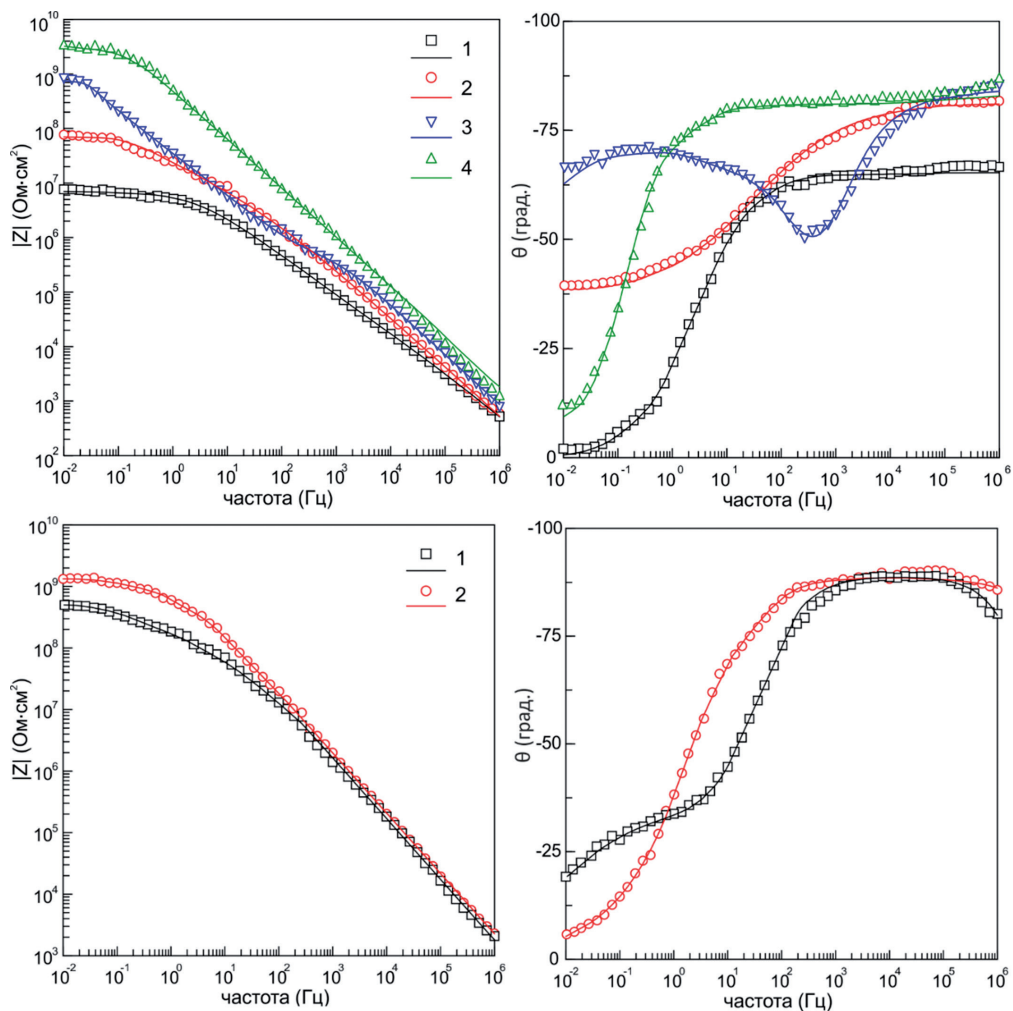


Рис. 4.28. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ПЭО+8НQ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ПЭО+8НQ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ПЭО+8НQ+ПВДФ. Здесь и на других подобных диаграммах символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

ГФ-покрытия с ингибитором и однократной обработкой УПТФЭ выше значения данного параметра для ГФ-покрытия без ингибитора с трехкратной обработкой УПТФЭ, чего не было зафиксировано для соответствующих покрытий в СФ-системе. Это обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев, сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена на рис. 4.20 и описана в работах [24,269]. Учитывая, что поры являются контейнером для ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от степени пористости покрытия [87,392].

Импедансные спектры, приведенные на рисунках 4.28–4.30, описаны с использованием последовательно-параллельной ЭЭС (рис. 4.10б). Результат моделирования данных

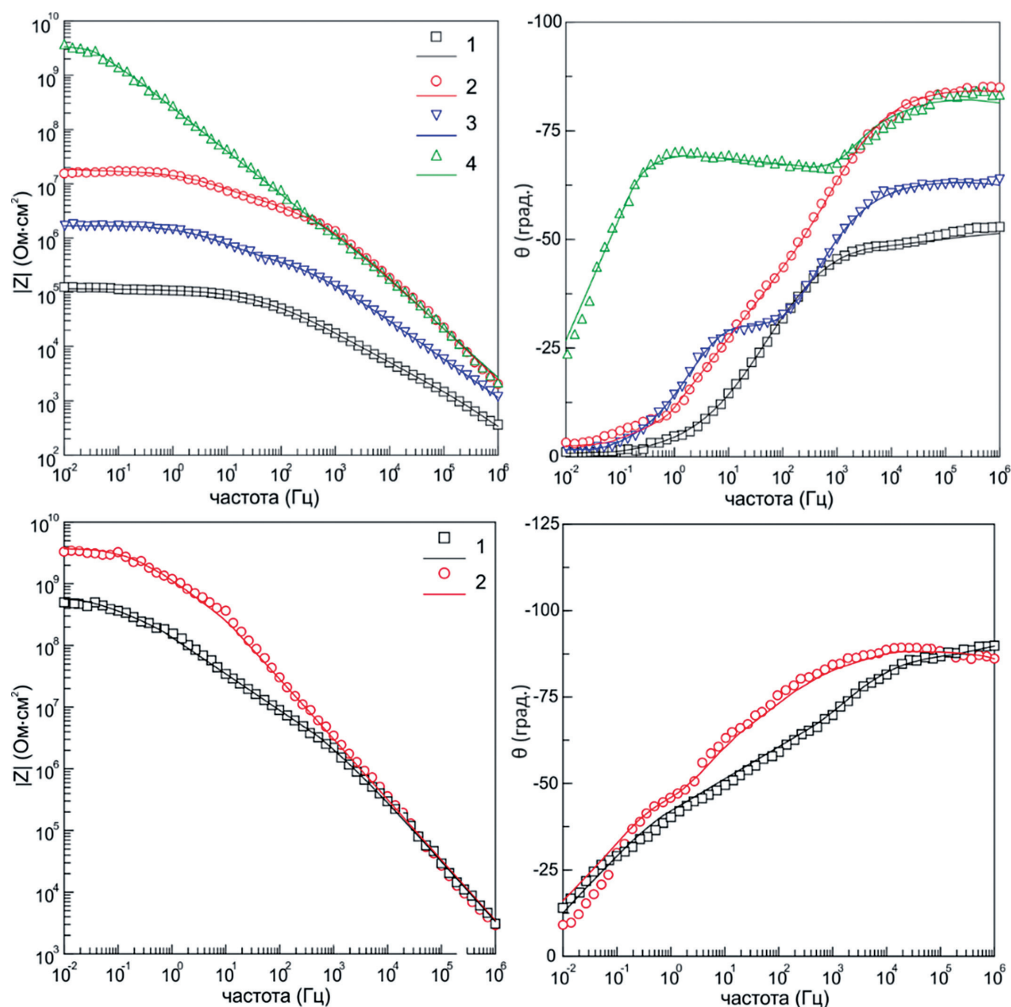


Рис. 4.29. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ПЭО+8НҚ+ПВДФ

спектров представлен в табл. 4.3. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией улучшения антикоррозионных свойств и морфологии покрытий для композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита (табл. 4.3). Внедрение 8НҚ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий (R_1+R_2) от 4 до 2800 раз.

При проведении PDP-тестов образцы поляризовали от потенциала $E = E_c - 300$ мВ до $E_c + 500$ мВ. Потенциал коррозии E_c , токи коррозии I_c и тафелевские углы наклона анодного β_a и катодного β_c участков поляризационной кривой были рассчитаны с использованием метода LEV. Результаты анализа кривых, полученных методом PDP (рис. 4.31, 4.32), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8НҚ

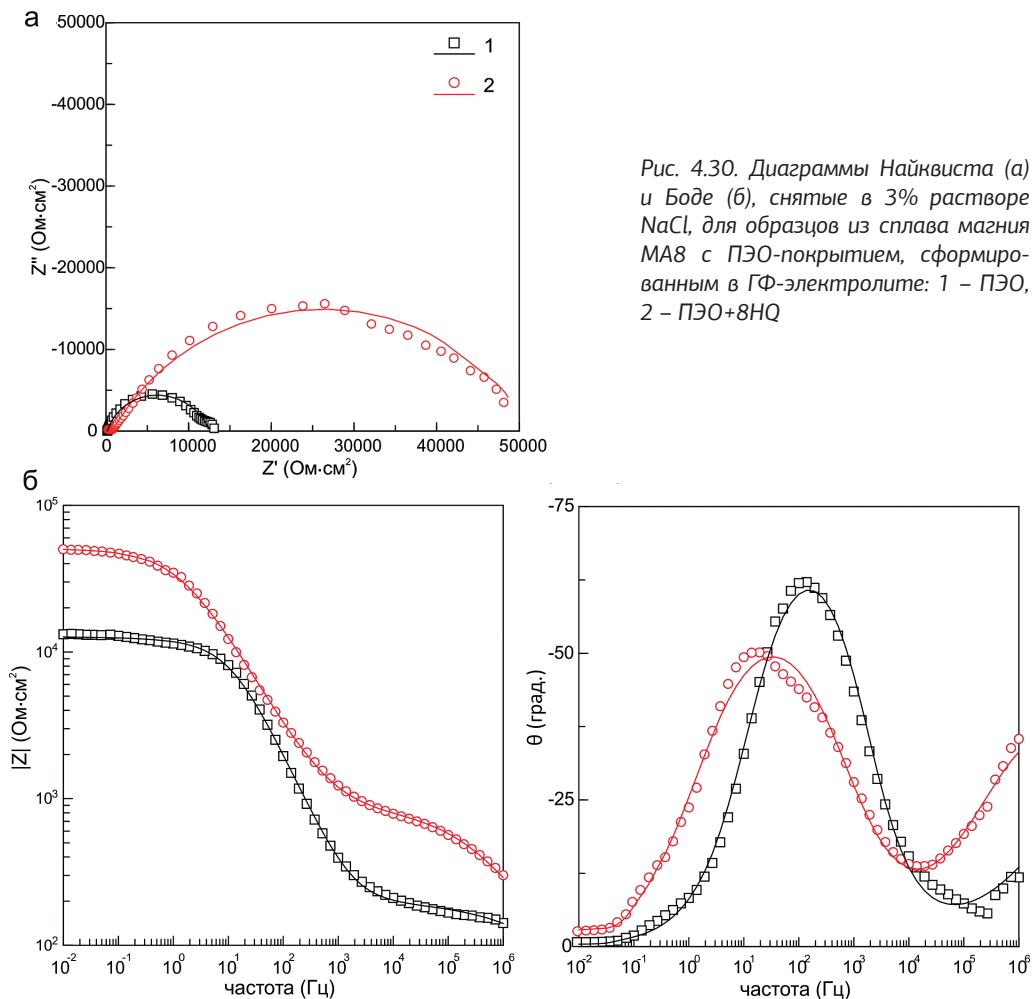


Рис. 4.30. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием, сформированным в ГФ-электролите: 1 – ПЭО, 2 – ПЭО+8HQ

находятся в зоне более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Плотность тока коррозии для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями, сформированными в СФ- и ГФ-электролитах (табл. 4.4), уменьшается в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно по сравнению с не содержащими ингибитор покрытиями. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии, наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

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

Таблица 4.3

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

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

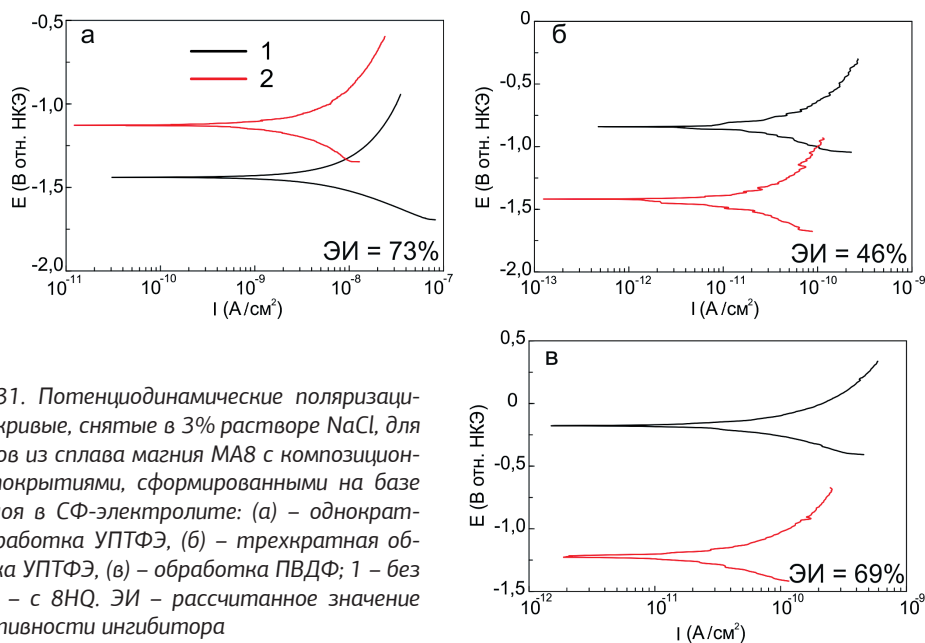


Рис. 4.31. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: (а) – однократная обработка УПТФЭ, (б) – трехкратная обработка УПТФЭ, (в) – обработка ПВДФ; 1 – без 8НҚ, 2 – с 8НҚ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

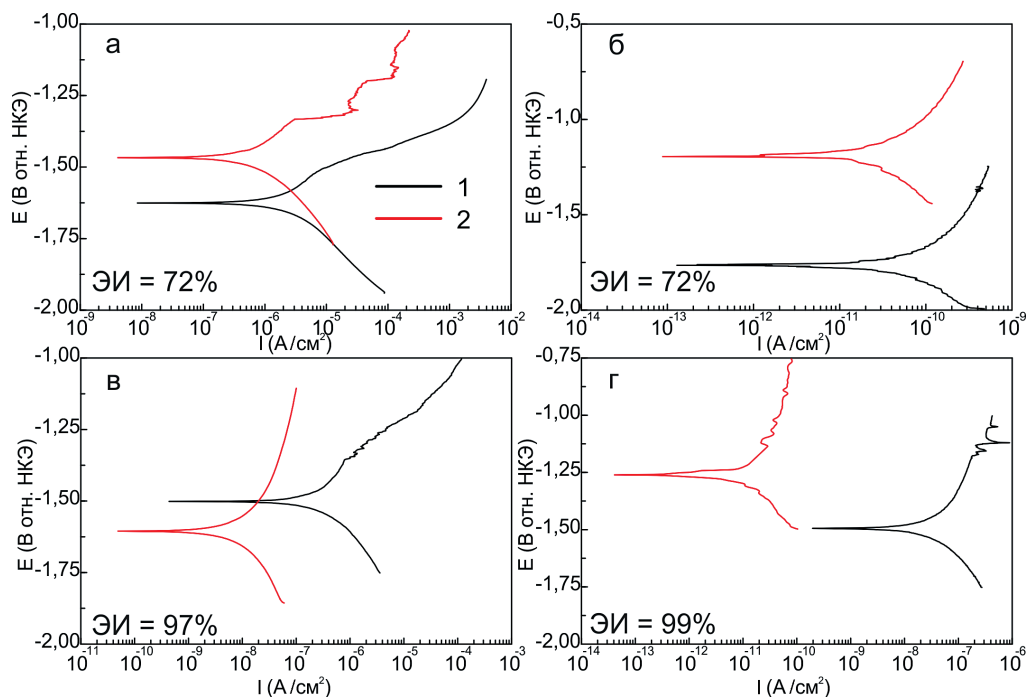


Рис. 4.32. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: (а) – базовое покрытие, (б) – обработка ПВДФ, (в) – однократная обработка УПТФЭ, (г) – трехкратная обработка УПТФЭ; 1 – без 8НҚ, 2 – с 8НҚ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

После потенциодинамической поляризации был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 4.33) на дифрактометре SmartLab. В составе покрытий, полученных в СФ- и ГФ-электролитах и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, указывающего на взаимодействие ионов магния с 8НҚ, что улучшает защитные свойства в сравнении с образцами без добавления 8НҚ. Остальные соединения (MgO , Mg_2SiO_4 , Na_2MgSiO_4 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, установлено, что 8НҚ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевого сплава МА8, обработанного методом ПЭО в двух различных электролитах, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого композиционного покрытия или его естественной деградации и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (рис. 4.33). Это подтверждает результаты разделов 4.2, 4.3 и работ [87,170]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в поврежденных областях. Действие 8НҚ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl^- и OH^- .

Для дополнительной оценки коррозионной защиты сплава была определена эффективность действия ингибитора (ЭИ) согласно уравнению 4.1.

Таблица 4.4

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

Тип поверхности образца	$E_{c'}$, В отн. НКЭ	$I_{c'}$, А/см ²	β_a , мВ/ декада	$-\beta_{c'}$, мВ/ декада
<i>СФ-электролит</i>				
ПЭО+УПТФЭ(1х)	-1,44	$5,9 \cdot 10^{-9}$	373	213
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(1х)	-1,13	$1,6 \cdot 10^{-9}$	367	315
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-0,83	$1,8 \cdot 10^{-11}$	253	206
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(3х)	-1,43	$9,7 \cdot 10^{-12}$	242	275
ПЭО+ПВДФ	-0,18	$5,2 \cdot 10^{-11}$	300	253
ПЭО+8НҚ+ПВДФ	-1,12	$1,6 \cdot 10^{-11}$	242	235
<i>ГФ-электролит</i>				
ПЭО	-1,62	$2,2 \cdot 10^{-6}$	182	166
ПЭО+8НҚ	-1,47	$6,2 \cdot 10^{-7}$	182	166
ПЭО+УПТФЭ(1х)	-1,50	$3,3 \cdot 10^{-7}$	285	198
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(1х)	-1,61	$9,2 \cdot 10^{-9}$	280	254
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-1,49	$4,2 \cdot 10^{-8}$	385	271
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(3х)	-1,24	$9,2 \cdot 10^{-12}$	353	282
ПЭО+ПВДФ	-1,76	$5,3 \cdot 10^{-11}$	290	285
ПЭО+8НҚ+ПВДФ	-1,19	$1,5 \cdot 10^{-11}$	242	320

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

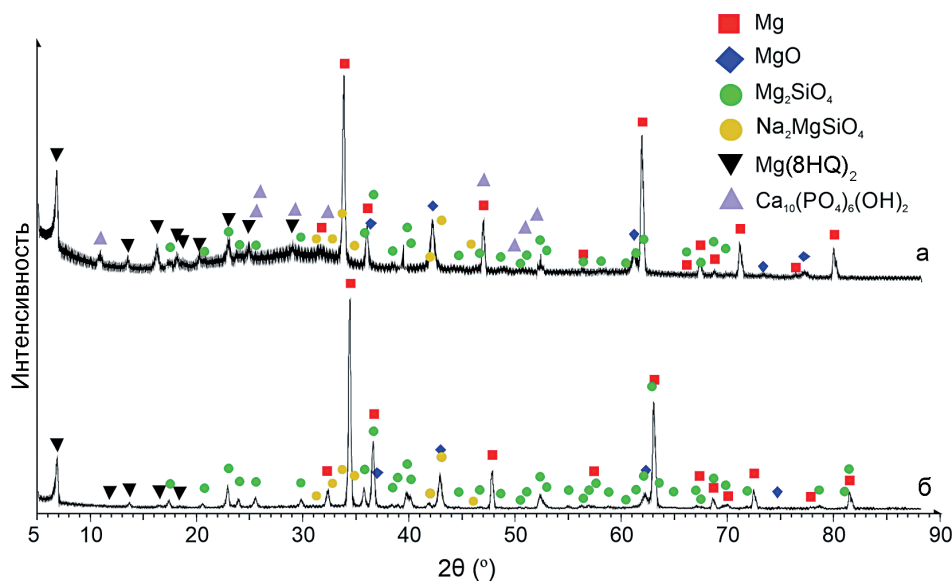


Рис. 4.33. Дифрактограмма образцов из сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием, полученным методом ПЭО в ГФ- (а) и СФ- (б) электролитах. РФА проведен после потенциодинамической поляризации образцов в 3% растворе NaCl

Значение *ЭИ* (рис. 4.31, 4.32) для различных покрытий составляет от 46 до 99 %. Максимальное значение *ЭИ*, равное 97 и 99 % (рис. 4.34), свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите с однократной и трехкратной обработкой УПТФЭ соответственно.

Полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают активную коррозионную защиту сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии (рис. 4.34).

Самовосстановление композиционного покрытия, содержащего полимер и ингибитор, протекает по следующему сценарию:

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

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

III) ингибитор диффундирует в активную область, взаимодействует с ионами магния и образует защитную пленку;

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

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

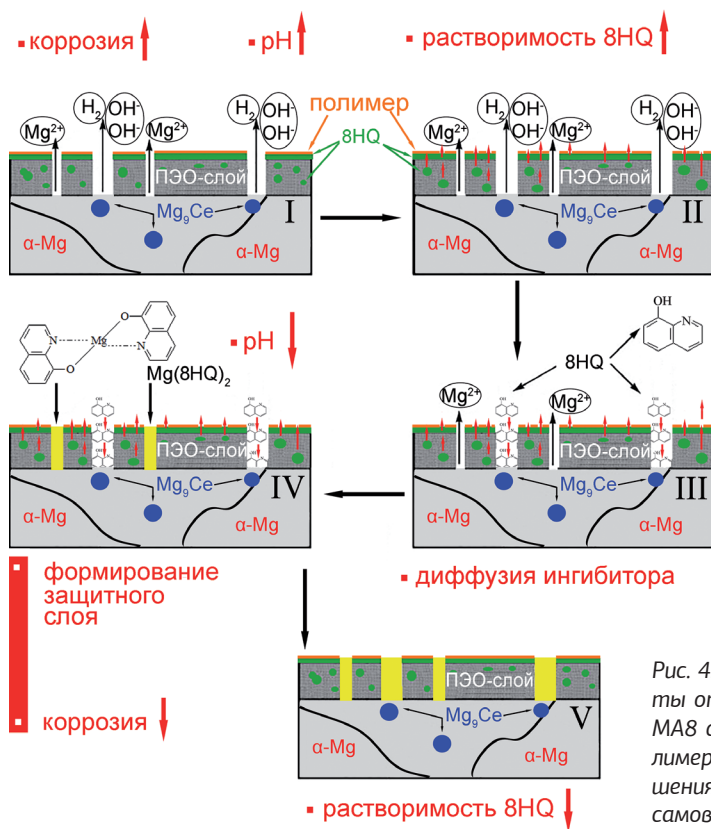


Рис. 4.34. Механизм активной защиты от коррозии магниевого сплава МА8 с покрытием, содержащим полимер и ингибитор, в момент разрушения защитного слоя. I–V – стадии самовосстановления покрытия

4.4.1 Антибактериальные покрытия

Антибактериальный потенциал Mg, обусловленный его свойством повышать pH жидкости [269,361], имеет значение для его применения в клинике, поскольку инфекции, связанные с хирургическими имплантатами, в настоящее время становятся серьезной проблемой. При ортопедической инфекции имплантата основными этиологическими агентами заражения костной ткани являются *Staphylococcus aureus*, *S. Epidermidis*. Более того, *S. aureus* вызывает 80 % всех типов остеомиелита человека [679,680]. Повреждение костного матрикса, сжатие и облитерация сосудистых каналов в результате распространения инфекции приводят к некрозу кости в области острого остеомиелита. При наличии мертвой кости – секвестра антибиотика и иммунные клетки не достигают инфицированной области и лечение остеомиелита оказывается неэффективным [680]. В этом случае актуально применение металлических имплантатов с покрытиями, включающими адресную доставку лекарственных средств.

Используемый в наших экспериментах ингибитор коррозии 8-оксихинолин – наиболее часто применяемое в медицинской химии соединение хинолина, представляющее собой матрицу с широким спектром фармакологического действия. Он, например, является хелатором железа для нейропротекции [681–683], противораковым агентом [684–686], ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов [687–689], хелатором металлопротеинов [690,691], агентом против ВИЧ [692,693], противогрибковым [694] и антишистосомозным агентом [695], противолейшманиозным средством [696], ингибитором микобактерий туберкулеза [697], ингибитором нейротоксина ботулина [698] и обладает многими другими свойствами. 8HQ относят к так называемым привилегированным структурам, которые в настоящее время активно исследуются в качестве многообещающих действующих веществ или потенциальных лекарственных средств [699–701]. Следовательно, 8-оксихинолин не только безвреден для человеческого организма, но и может выступать в качестве лекарственного средства. Поэтому авторы поставили задачу провести сравнительную оценку антибактериальных характеристик различных покрытий на сплаве МА8, содержащих 8HQ в качестве ингибитора коррозии.

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

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

Оценка антибактериальных свойств композиционного ингибиторсодержащего покрытия проводилась *in vitro* с использованием метода прямого контакта [702,703]. Использовали два различных варианта культивирования бактерий: в 1% TSB в 10 мМ фосфатном

буферном растворе и в том же растворе с добавлением 10 % сыворотки крови, которая была включена с целью имитации условия *in vivo*. Отдельно на поверхность двух образцов одинакового типа наносили по 20 мкл одного из вышеуказанных растворов. Затем на эту жидкость сверху помещали инокулированный *S. aureus* диск, при этом бактерии контактировали с поверхностью образцов. Образцы вместе с дисками инкубировали в чашках Петри при 37 °С в течение 24 ч во влажной атмосфере. После инкубации раздельно образцы и соответствующие диски помещали в 5 мл 1% TSB, обрабатывали ультразвуком в течение 30 с и встряхивали в течение 1 мин для смывания адгезированных бактерий.

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

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

Из ряда тестов, доступных для измерения антибактериальной активности твердых поверхностей, лишь немногие отражают реальные условия, при которых бактерии могут находиться в тесном контакте с потенциально бактерицидной поверхностью имплантата. Условия тестирования должны имитировать сценарии инфекции во время первичной хирургической операции или повторной, проводимой после заражения, когда бактерии в форме биопленки окружают имплантат [704]. Анализ свойств материала необходимо проводить с учетом количества бактерий, изначально адгезированных к тестируемой поверхности, изменений их числа с течением времени в условиях, максимально приближенных к тканевой среде [705]. Кроме того, должно быть оценено количество выживших *S. aureus* на антибактериальной поверхности по сравнению с образцами, не обладающими этими свойствами.

В нашем исследовании антибактериальная активность композиционных покрытий на магнии оценивалась в модельной ситуации, когда инфекция возникает во время первичной операции. Кроме того, проведено тестирование в присутствии биоматриц-хозяев, таких как человеческая сыворотка. Результаты показали, что композиционное покрытие, содержащее 8НQ, уничтожало MRSA в течение 24 ч инкубации (рис. 4.35, 4.36). Практически все бактерии SA и MRSA погибали на образце с композиционным покрытием, содержащим ингибитор, в течение 24 ч, тогда как при контакте с образцами сплава без покрытия и с базовым ПЭО-слоем отмечено 100-кратное увеличение числа КОЕ (рис. 4.36). На антибактериальную активность данного композиционного покрытия не влияло добавление в культуральную среду 10 % сыворотки крови, что предполагает его подобный потенциальный эффект в условиях *in vivo*. Антибактериальную активность таких покрытий следует отнести к входящему в его состав 8НQ, поскольку образцы сплавов без покрытия и с базовым ПЭО-слоем не проявляли антибактериальной активности.

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

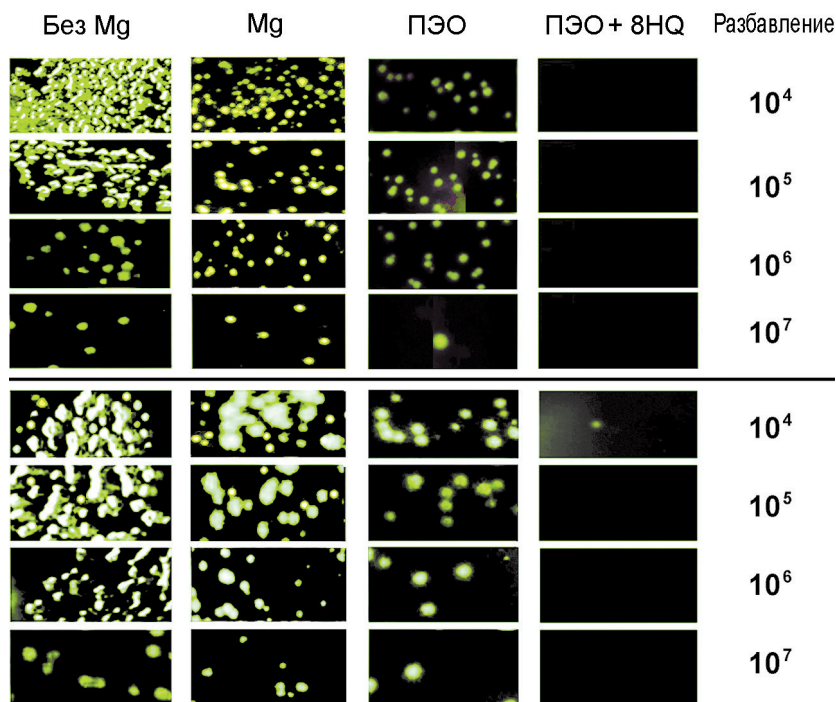


Рис. 4.35. Колонии *S. aureus* PS84, SA (верхняя панель) и *S. aureus* метициллинрезистентного, MRSA (нижняя) после контакта с магниевым сплавом без покрытия (Mg) и с защитными слоями (ПЭО, ПЭО+8HQ) после инкубации в течение 24 ч. Для сравнения антибактериальных свойств дополнительно представлены колонии при отсутствии образца (без Mg)

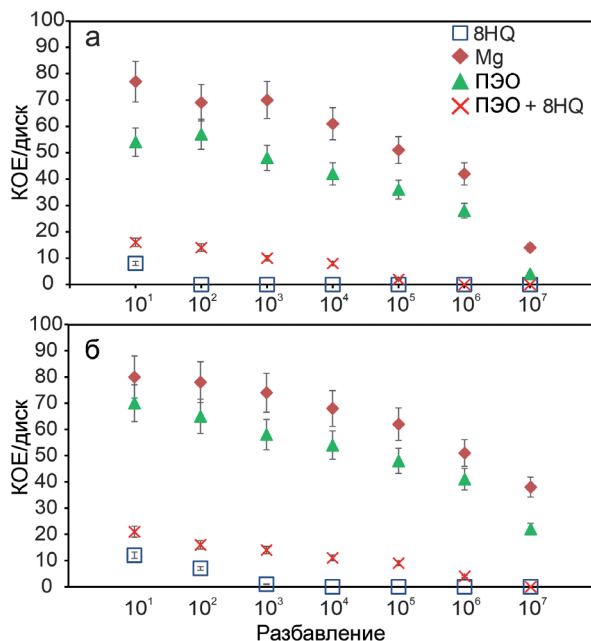


Рис. 4.36. Количество колониеобразующих единиц штаммов *S. aureus* PS84 (а) и *S. aureus* метициллинрезистентного (б) при различных разведениях после контакта с образцами из магниевого сплава без покрытия и с защитными слоями. Бактерии сняты с нитроцеллюлозных дисков, обработанных ультразвуком, время контакта 24 ч

4.4.2 Биодegradуемые покрытия

Склонность магния и его сплавов к быстрой и неоднородной коррозионной деградации существенно ограничивает применение данного материала в различных областях промышленности. В то же время способность к полному растворению в хлорид-содержащих средах делает магний привлекательным и перспективным металлом для изготовления различных биодegradуемых изделий медицинского назначения (фиксирующие штифты, винты, пластины, сердечно-сосудистые стенты и т.д.) [297–299, 304, 317, 326, 435, 542, 706–709]. При этом необходимо обеспечить равномерное протекание коррозионных процессов по всей поверхности имплантата в течение периода заживления (включая снижение скорости выделения газообразного водорода в процессе разрушения материала при взаимодействии с биологическими жидкостями для обеспечения необходимой адгезии клеток соединительных тканей) [299,311]. Это также позволит избежать избытка содержания в организме магния и прочих элементов, входящих в состав сплава, вследствие активного высвобождения их ионов в процессе растворения имплантата [710].

Наиболее распространенными способами улучшения электрохимических свойств биорезорбируемых сплавов магния являются механическая обработка путем пластической деформации (экструзия, прессование, скручивание и т.д.) [272,473,711–714], легирование металла различными элементами [433,443,458,715–721] и нанесение защитных биоактивных покрытий. На сегодняшний день известно несколько способов нанесения таких защитных слоев, например: золь-гель технология [722], «послойное» нанесение (полиэлектролитные мультислои) [723–725], гидротермальное осаждение [726,727], плазменное напыление [728–731], электрохимическое [732–734] и химическое [735,736] осаждение и т.д. Однако вышеперечисленные способы имеют такие недостатки, как длительность процесса, необходимость многократного нанесения, в некоторых случаях усадка конечного покрытия, а также использование большого количества растворителей. Более того, состав таких покрытий может включать вещества, являющиеся токсичными для организма человека.

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

Как показано в данной книге, среди способов защиты магния и его сплавов от разрушающего внешнего коррозионного воздействия (включая жидкости организма) наибольшей эффективностью характеризуется метод ПЭО [146,474,546,563,709]. Известно, что методом ПЭО можно формировать на поверхности магния и его сплавов гидроксиапатит-содержащие покрытия, процесс деградации которых будет сопровождаться высвобождением дополнительных ионов Ca^{2+} , и PO_4^{3-} , необходимых для синтеза костного матрикса в процессе заживления поврежденной кости. Это может способствовать снижению интенсивности деминерализации здоровых костей. Более того, присутствие в составе покрытия гидроксиапатита, являющегося естественным компонентом костной ткани человека (отвечает за жесткость и механическую стабильность кости), будет способствовать повышению клеточной адгезии к материалу имплантата. Тем не менее для использования магния и его сплавов в качестве имплантационного материала, модификации их поверхности методом ПЭО может оказаться недостаточно. Это связано с развитой морфологией

оксидных керамикоподобных покрытий, выражающейся в наличии большого количества пор и микродефектов.

Одним из распространенных на сегодняшний день методов снижения скорости деградации биорезорбируемых магниевых сплавов является модификация поверхности биodeградируемыми полимерными материалами [737]. Такие покрытия по многим аспектам отличаются от своих неорганических аналогов с точки зрения обеспечения защитных функций. Биodeградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов замены тканей [738,739]. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [740]. Таким образом, дальнейшее изучение свойств и способов нанесения биodeградируемых полимерных материалов, а также возможностей их комбинирования с другими защитными технологиями позволят существенно расширить применение магния и его сплавов в сфере биомедицины.

Среди прочих синтетических биополимеров поликапролактон (ПКЛ) отличается превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость [741], биосовместимость [742], структурную стабильность [743], низкую температуру плавления и эластичность [744].

В научной литературе приводится описание различных способов нанесения поликапролактона, в частности на изделия биомедицинского назначения. В работе [745] на покрытия, полученные плазменным электролитическим оксидированием технически чистого магния в силикат-фторидном электролите, наносили поликапролактон двукратно методом погружения в 4% и 7% раствор поликапролактона в дихлорметане с дальнейшей сушкой при комнатной температуре в течение 10 мин. В результате выдержки образцов в растворе Хэнкса выявлено положительное влияние полимерного материала на коррозионную стойкость поверхностного слоя. Авторами [746] на обработанном плавиковой кислотой сплаве магния AZ31 получено двухслойное покрытие, состоящее из матрицы поликапролактона, модифицированной наночастицами гидроксиапатита и нанесенной на тонкий слой полиэфиримида. Растворы поликапролактона и наночастиц гидроксиапатита в хлороформе имели концентрации 5 и 10%. Обнаружено, что присутствие в составе покрытия гидроксиапатита влияет как на коррозионную стойкость покрытий, так и на поведение клеток, способствуя дифференциации остеобластов. Разработан способ формирования наноразмерных нитей поликапролактона методом электроспиннинга [747]. Для приготовления раствора ПКЛ в качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и *N,N*-диметилформамида в соотношении 1 : 1. Концентрация полимера в растворе составила 12 % [747]. Авторами работы [748] представлен способ получения полимерного покрытия, оптимизированного для биорезорбируемых сосудистых стентов из магниевого сплава AZ31. Защитный слой получен послойным нанесением методом ультразвукового распыления 5% раствора поликапролактона и полилактида в тетрагидрофуране. В работе [749] покрытия были получены с использованием метода распыления при давлении воздуха 276 кПа и температуре 37 °С. Концентрация ПКЛ в растворах составила 3,33 и 2,5 %, растворителем являлся дихлорметан. Авторы заключают, что модификация поверхности сплава магния AZ91 полимерным материалом способствует снижению коррозионного разрушения биорезорбируемого материала. В работе [750] предложен способ нанесения на поверхность технически чистого магния пленки поликапролактона методом центрифугирования (*spin-coating*). ПКЛ наносили трехкратно из 2,5% раствора на основе хлороформа. Сообщается о положительном воздействии обработки биополимером на коррозионные

свойства и цитосовместимость. Авторы [302] анализировали свойства покрытий, сформированных на образцах из магниевого сплава AM50 путем растворения поликапролактона в дихлорметане, тетрагидрофуране и *N,N*-диметилформамиде. Каждый из растворов использовался в двух концентрациях: 5 и 10 %. Установлено, что полученные структуры способствуют высокой адгезии и пролиферации остеобластов.

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

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

Исследования проводились на металлических пластинах из магниевого сплава МА8 размерами $20 \times 30 \times 1,5$ мм. С целью стандартизации поверхности образцов и исключения влияния различных поверхностных дефектов образцы были механически отшлифованы с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с постепенным уменьшением зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Образцы обезжирили в изопропиловом спирте и просушили в сушильном шкафу при 40 °С.

Базовое ПЭО-покрытие формировалось в ГФ-электролите (методика в разделе 3.6). После этого образцы были повторно промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для создания ингибиторсодержащих покрытий образцы с базовым ПЭО-слоем обрабатывали щелочным раствором 8-оксихинолина (3 г/л) согласно методике, представленной в разделе 4.2.

Гибридные покрытия первого типа формировали путем нанесения растворов поликапролактона на поверхность защитного слоя с ингибитором. В качестве растворителей использовались ацетон и дихлорметан. Концентрация полимера в каждом из растворов составила 60 г/л. Другой тип гибридных покрытий был сформирован в одну стадию – путем растворения 8-оксихинолина (15 г/л = 0,1 М) и поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане и ацетоне. Значительная концентрация ингибитора обусловлена его высокой растворимостью в органических растворителях, по сравнению с водными растворами.

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

ПЭО-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования;

ПЭО-И – базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина;

КП-Д и КП-А – композиционные покрытия, сформированные методом ПЭО, без ингибитора, обработанные растворами поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (КП-Д) и в ацетоне (КП-А) и, для сравнения, обработанные раствором поликапролактона с концентрацией 30 г/л в дихлорметане и ацетоне;

ГП-ИД – гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане;

ГП-ИИД и ГП-ИИА – гибридные покрытия, сформированные методом ПЭО, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане и в ацетоне соответственно.

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

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

В результате плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава было получено керамикоподобное покрытие (рис. 4.37). На основании данных рентгенофазового анализа и распределения элементов по поверхности и толщине покрытия установлено, что в составе поверхностных слоев присутствуют оксид магния (MgO), ортосиликат магния Mg_2SiO_3 , метасиликат магния-натрия $\text{Na}_2\text{MgSiO}_3$, а также кальций-фосфатные (Ca–P) соединения, включающие гидроксиапатит $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$. Полученные данные согласуются с результатами, представленными в разделе 4.4. Гетерогенность поверхностной морфологии, выраженная наличием пор и микродефектов, способствует дальнейшему импрегнированию покрытия и последующей обработке полимерным материалом.

Импрегнация оксидного слоя ингибитором приводит к образованию на поверхности образца кристаллических структур (рис. 4.38). В составе сформированного слоя присутствует азот (N), кислород (O) и углерод (C), входящие в соединение 8HQ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$). Установлены участки с более высокой концентрацией магния и натрия (рис. 4.38а). Анализ результатов указывает на возможное формирование соединений 8-оксихиналината магния ($\text{Mg}(\text{8HQ})_2$) и 8-оксихиналината натрия ($\text{Na}(\text{8HQ})$) в результате импрегнации ингибитора коррозии. Полученные данные не противоречат результатам работ [54, 55, 56].

Следующей задачей было определение оптимальной концентрации поликапролактона в растворах и подбор наиболее простого и эффективного способа импрегнирования пор базового ПЭО-слоя. Двукратная обработка в растворе ПКЛ с концентрацией 30 г/л способствовала снижению гетерогенности покрытия (рис. 4.39). Однако, ввиду наличия не заполненных полимерным материалом пор, полученного повышения гомогенности недостаточно для обеспечения максимальной устойчивости к протеканию электрохимических процессов. Впоследствии эти области могут стать очагами инициации и развития коррозии, способствуя преждевременному началу процесса самозалечивания, а следовательно, более быстрому завершению ингибирующего эффекта. В результате более продолжительное (в сравнении с обработкой образцов ингибитором и полимером в отдельности) обеспечение защитных свойств не будет достигнуто.

Обработка ПЭО-покрытия растворами поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (КП-Д) и ацетоне (КП-А) способствовала существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (рис. 4.40). Данная концентрация полимерного материала в растворах была принята наиболее подходящей для проведения дальнейших исследований.

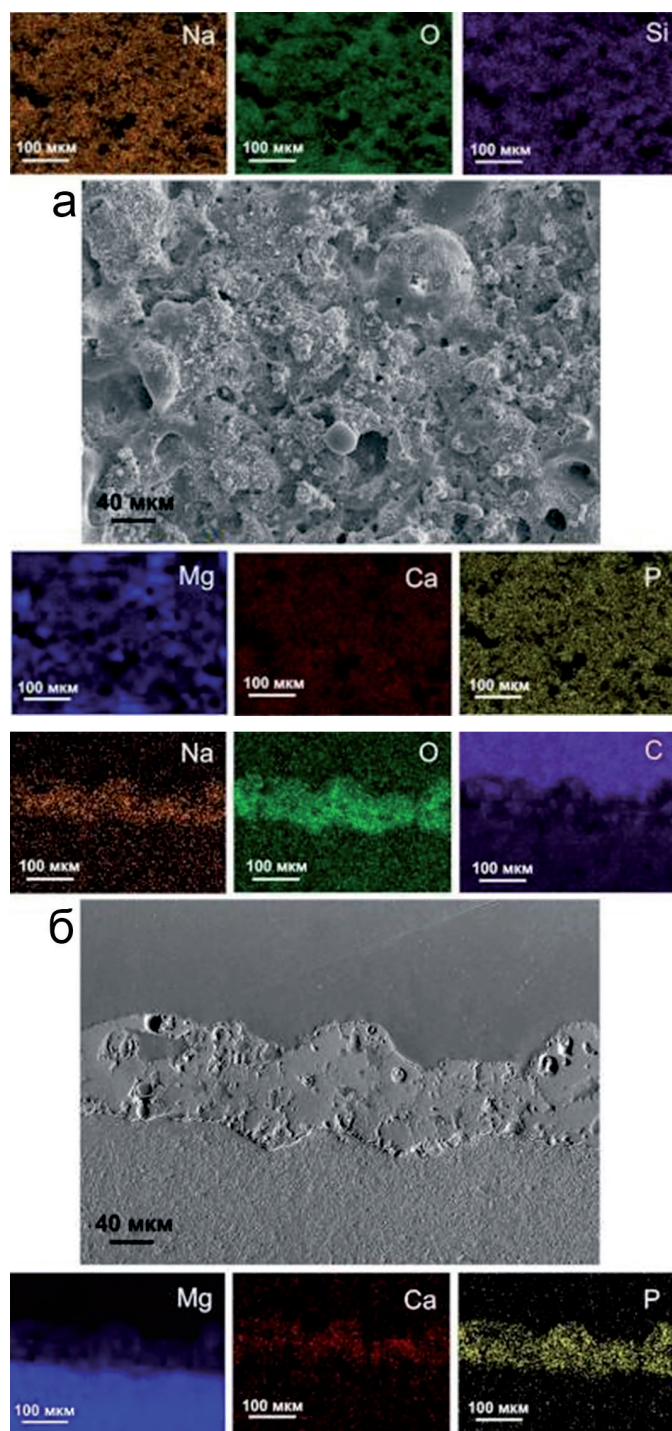


Рис. 4.37. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) базового ПЗО-покрытия и соответствующие карты распределения элементов

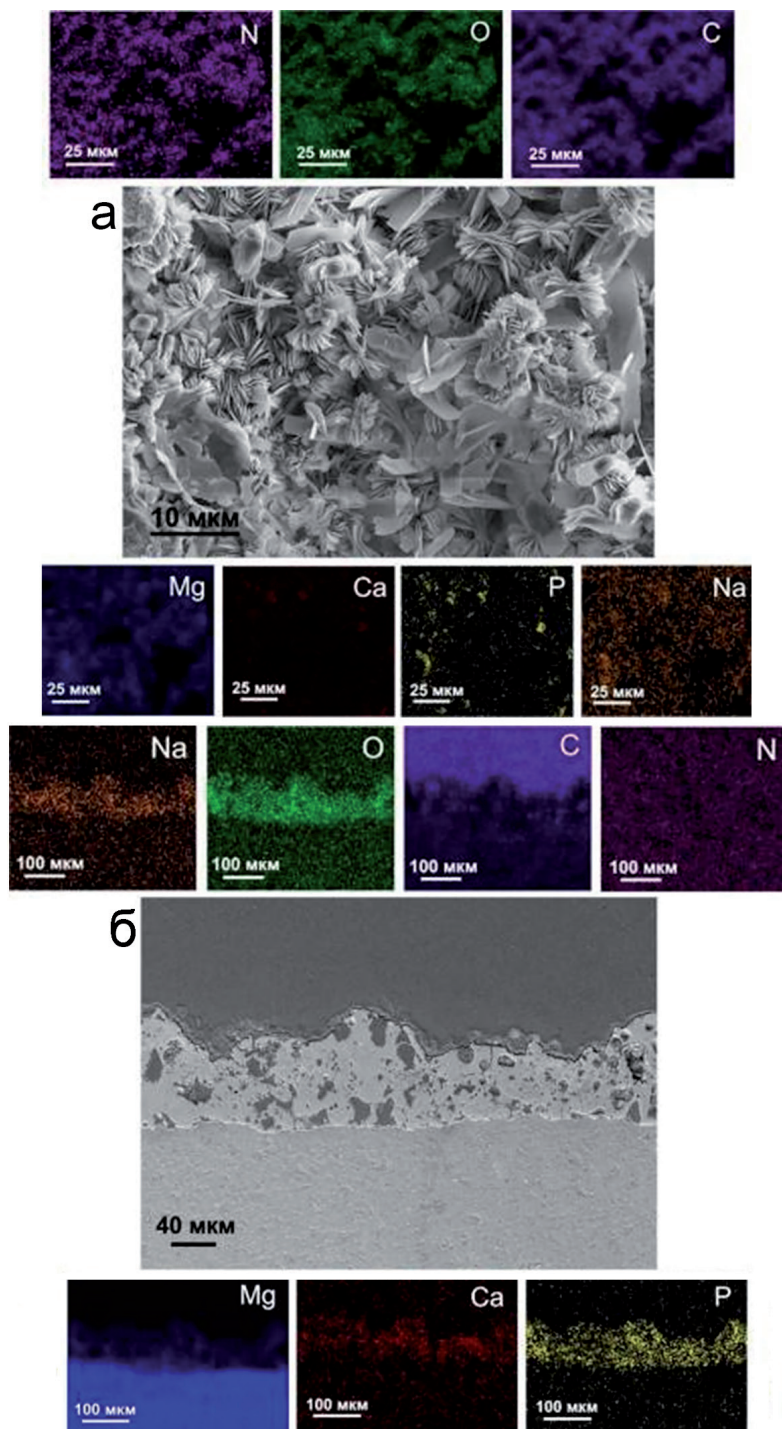


Рис. 4.38. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия с ингибитором и соответствующие карты распределения элементов

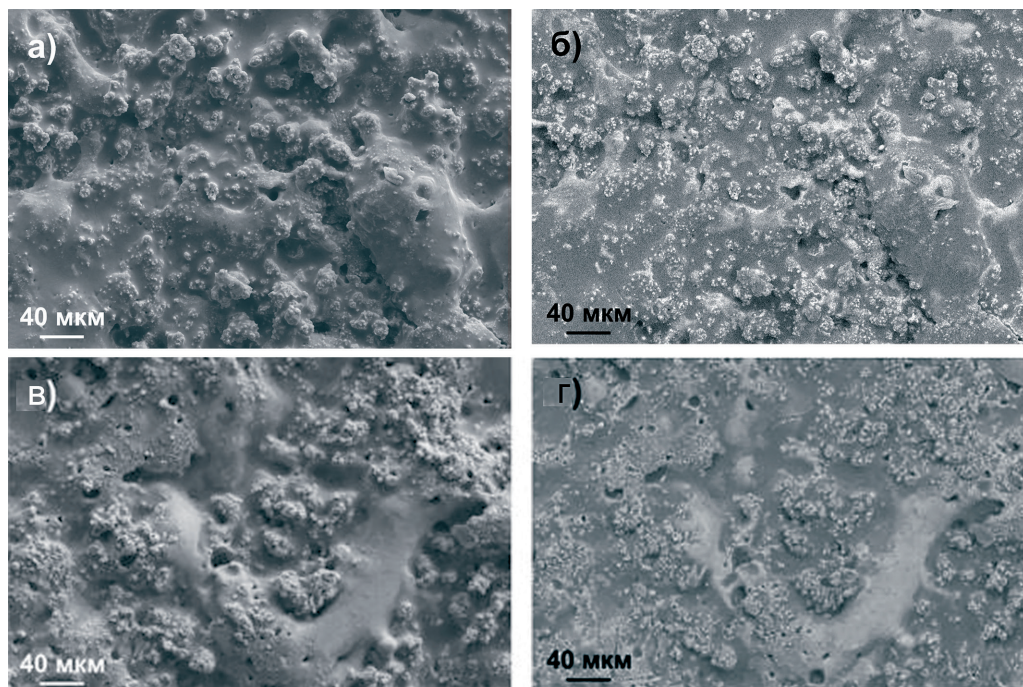


Рис. 4.39. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытия, обработанного в растворе поликапролактона с концентрацией 30 г/л в дихлорметане (а, б) и ацетоне (в, г), полученные во вторичных (а, в) и обратно-рассеянных (б, г) электронах

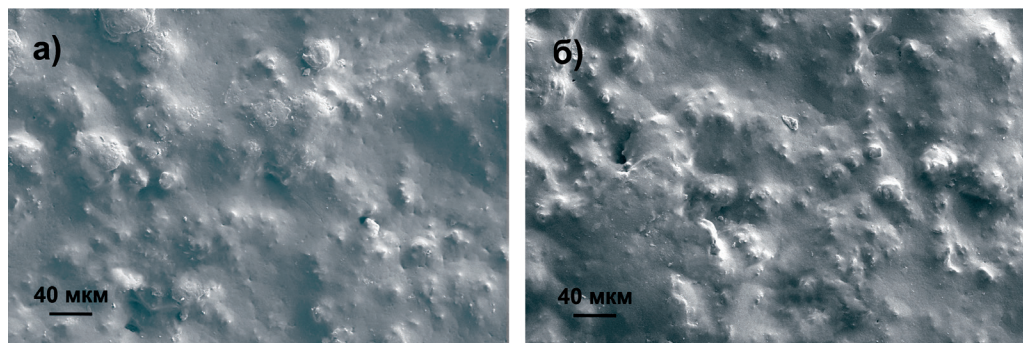


Рис. 4.40. СЭМ-изображения поверхности КП-Д (а) и КП-А (б)

На рис. 4.41 отражены морфологические структуры и карты распределения элементов по поверхности образцов с покрытиями ГП-ИД (обработанным в щелочном растворе 8НQ с последующим нанесением ПКЛ в дихлорметане), ГП-ИИД и ГП-ИИА (импрегнированными в одну стадию раствором ПКЛ и 8НQ в дихлорметане и ацетоне соответственно). Поверхность представленных покрытий более гомогенна в сравнении с базовым ПЭО-слоем и ингибиторсодержащим покрытием. В составе поверхностного слоя установлена высокая концентрация кислорода (O) и углерода (C), являющихся основными составляющими поликапролактона $[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-]_n$. Из анализа поперечных шлифов полученных покрытий можно заключить, что внедрение полимерного материала в ПЭО-покрытие при

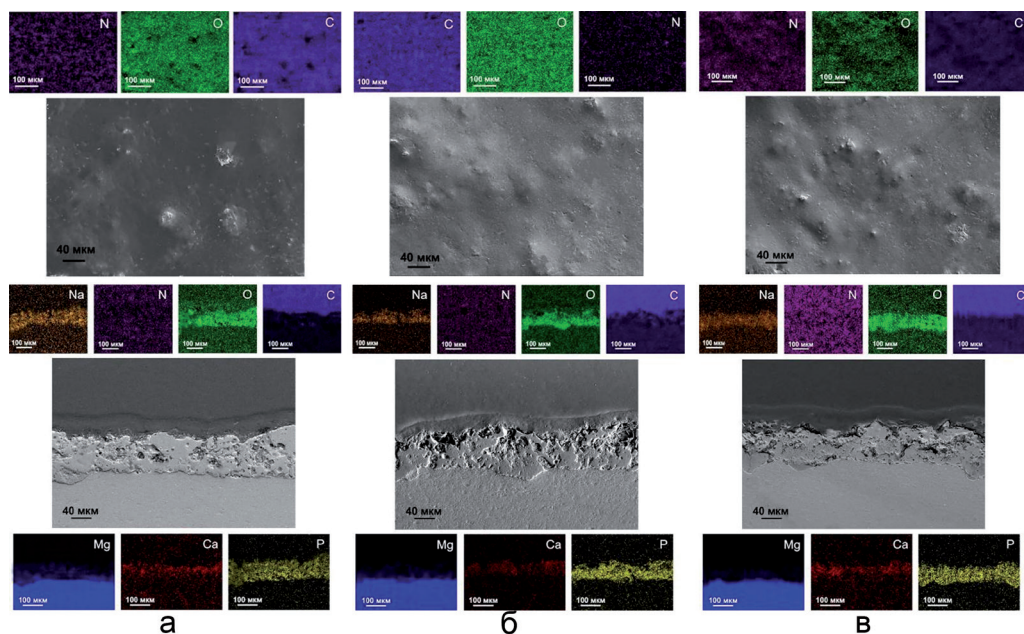


Рис. 4.41. СЭМ-изображение поверхности и поперечного шлифа покрытия ГП-ИД (а), ГП-1ИД (б), ГП-1ИА (в) и карты распределения элементов по поверхности образца

помощи импрегнирования в вакууме способствует полному заполнению пор оксидного слоя, а двукратное нанесение поликапролактона позволяет получать наиболее равномерный поверхностный слой.

Для оценки эффективности введения ингибитора в состав гибридных покрытий были проведены электрохимические испытания. Измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (OCP), с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности 1 см². Противозатродом являлась платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживались в электролите в течение 10 мин. Последнее зафиксированное значение OCP было использовано для EIS-измерений. Снятие импедансного спектра осуществлялось после 10 мин, 1 ч и каждые 2 ч выдержки образца в электролите в течение 22 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В. Для оценки величин потенциала коррозии E_c и плотности тока коррозии I_c использовался метод Левенберга–Марквардта (LEV, согласно уравнению 2.66). Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили по завершении снятия первого (после 30 мин выдержки образцов) и последнего (после 22 ч выдержки) импедансного спектра для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Результаты проведения электрохимических испытаний методом PDP представлены на рис. 4.42 а, в. Сравнивая расчетные параметры полученных поляризационных кривых, видим, что ингибиторсодержащие композиционные (гибридные) покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость среди исследуемых поверхностных слоев. Плотность тока коррозии I_c для ГП-ИД ($4,99 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-1ИД ($3,02 \cdot 10^{-7}$ А/см²) ниже, соответственно, в 3 и 5 раз, чем для КП-Д ($1,52 \cdot 10^{-6}$ А/см²). Образец ГП-1ИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении с КП-А ($5,20 \cdot 10^{-7}$ А/см² и $1,74 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно) (табл. 4.5).

Данные по электрохимическому поведению образцов с покрытием после длительного пребывания в агрессивной коррозионной среде (табл. 4.5 и рис. 4.42 б, г) также свидетельствуют о наилучших защитных характеристиках гибридных покрытий. Так, величина плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3,52 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в 3 раза ниже значений для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6}$ А/см²), для ГП-1ИД ($1,64 \cdot 10^{-7}$ А/см²) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6}$ А/см²), а для ГП-1ИА ($6,37 \cdot 10^{-7}$ А/см²) более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ($1,77 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Покрытия КП-Д и КП-А, не содержащие 8-оксихинолин, демонстрируют интенсивный рост значений плотности тока при потенциале около $-1,3$ В, что обусловлено деградацией сформированных защитных слоев и проникновением агрессивной среды к подложке материала.

Для ГП-1ИД отмечается резкое снижение интенсивности роста плотности тока после продолжительного нахождения в коррозионной среде, что свидетельствует о проявлении

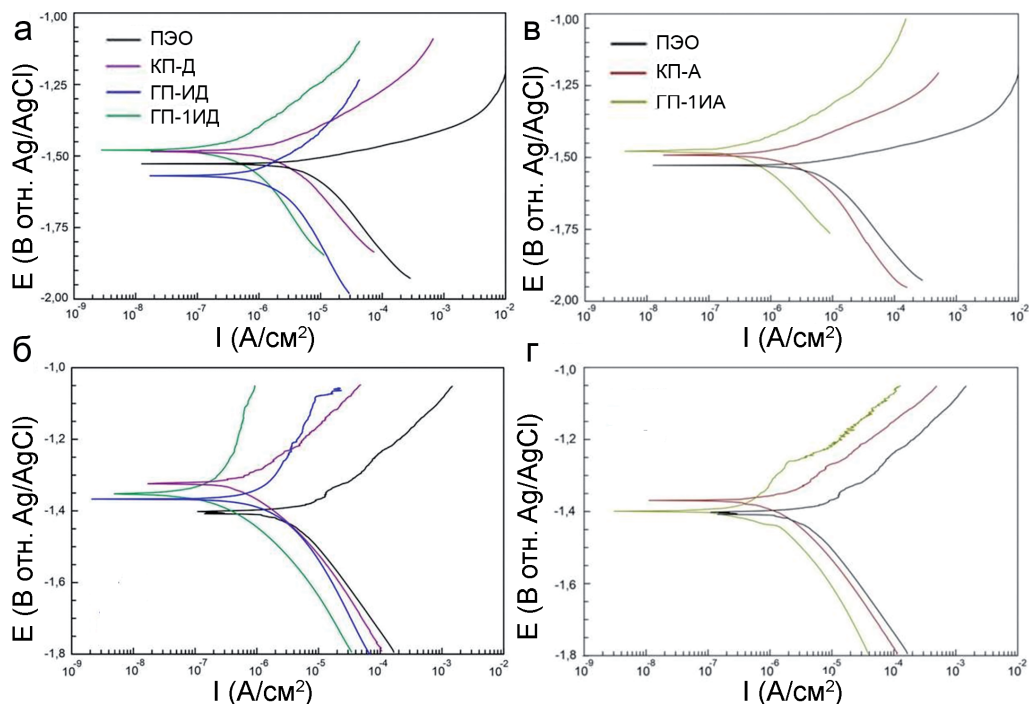


Рис. 4.42. Поляризационные кривые, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (а, в) и 22 ч (б, г), для базового ПЭО-слоя и покрытий, сформированных в растворах поликапролактона на основе дихлорметана и ацетона без ингибитора (КП-Д, КП-А) и с ингибитором (ГП-ИД, ГП-1ИД, ГП-1ИА)

свойств самозалечивания. Следует отметить, что для образцов с ГП-ИД и ГП-1ИА подобных свойств не наблюдается и в результате долговременного взаимодействия покрытия с раствором на поверхности образцов образуются питтинги. Такое электрохимическое поведение для образца ГП-ИД связано с меньшей концентрацией ингибитора, импрегнированного в процессе формирования гибридного слоя, а также с частичным растворением 8-оксихинолина в дихлорметане в процессе нанесения раствора полимера. Более высокая коррозионная активность образца ГП-1ИА может быть вызвана меньшей растворимостью поликапролактона в ацетоне, чем в дихлорметане и, как следствие, меньшей компактностью и более низкими защитными свойствами сформированной поверхностной пленки. Снижение эффективности самозалечивания может быть обусловлено особенностями взаимодействия 8-оксихинолина и поликапролактона в ацетоне, снижающего функцию активной антикоррозионной защиты.

Таблица 4.5

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (верхняя строка) и 22 ч (нижняя строка)

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А/см ²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
ПЭО	47,06	239,89	$5,61 \cdot 10^{-6}$	-1,53	$3,05 \cdot 10^3$	2 913
	75,83	225,22	$3,89 \cdot 10^{-6}$	-1,41	$6,33 \cdot 10^3$	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	$1,46 \cdot 10^{-6}$	-1,51	$9,61 \cdot 10^3$	5 838
	81,33	76,78	$9,56 \cdot 10^{-7}$	-1,38	$1,80 \cdot 10^4$	3 642
ГП-ИД	127,03	147,03	$4,99 \cdot 10^{-7}$	-1,57	$5,93 \cdot 10^4$	32 338
	201,40	139,23	$3,52 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$1,02 \cdot 10^5$	2 750
ГП-1ИД	138,58	155,99	$3,02 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$1,06 \cdot 10^5$	105 350
	235,30	97,99	$1,64 \cdot 10^{-7}$	-1,35	$1,83 \cdot 10^5$	15 591
ГП-1ИА	130,11	230,26	$5,20 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$6,95 \cdot 10^4$	54 074
	282,98	109,08	$6,37 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$5,37 \cdot 10^4$	10 469
КП-Д	118,76	188,07	$1,52 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$2,08 \cdot 10^4$	10 578
	162,73	207,76	$1,02 \cdot 10^{-6}$	-1,32	$3,89 \cdot 10^4$	3 566
КП-А	100,44	168,97	$1,74 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$1,58 \cdot 10^4$	11 318
	121,60	224,10	$1,77 \cdot 10^{-6}$	-1,37	$1,94 \cdot 10^4$	3 708

Уровень защитных свойств образцов с КП-Д, КП-А, ГП-ИД, ГП-1ИД, ГП-1ИА на начальном этапе проведения долговременных испытаний показан сравнением импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) (рис. 4.43, 4.44). Полученные данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации. Графики зависимости фазового угла от частоты для всех названных образцов характеризуются наличием двух выраженных временных констант (рис. 4.43, 4.44). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 4.10б). В данной работе элемент постоянного сдвига фазы (CPE) был использован вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы. Элементы R_1-CPE_1 характеризуют сопротивление пористой части покрытия (внешний слой), пропитанной полимером в случае

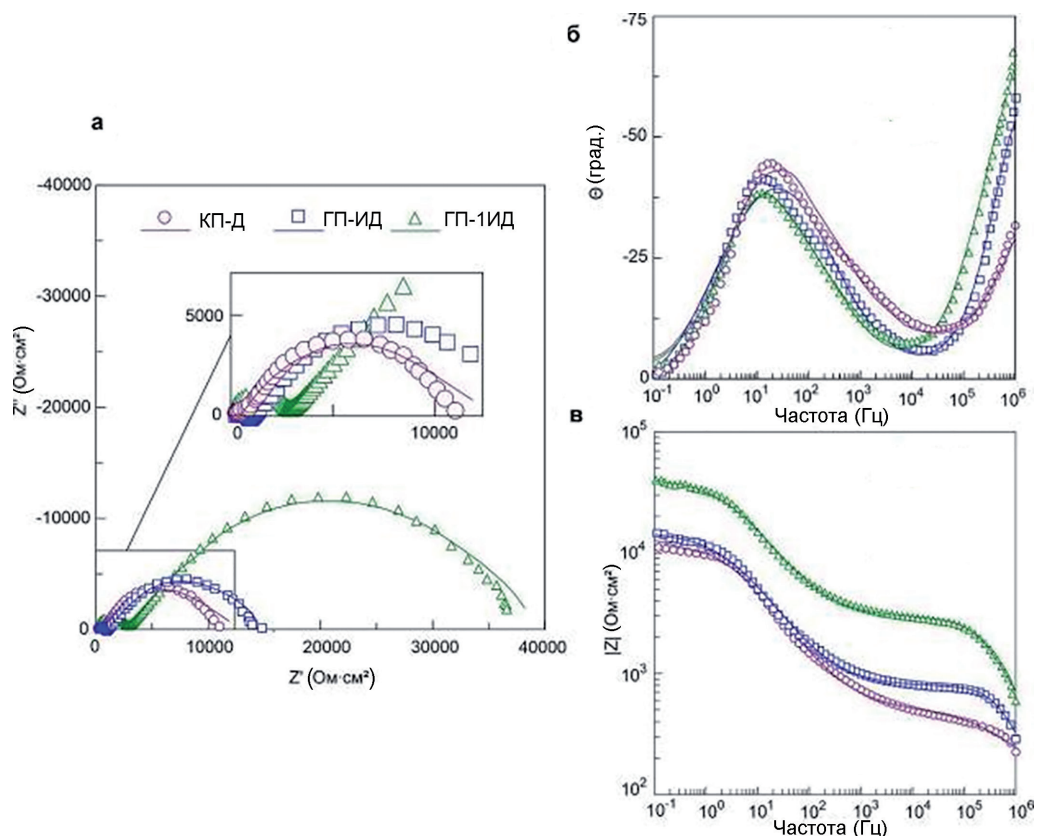


Рис. 4.43. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в) после 1 ч выдержки в среде NaCl покрытий, сформированных в растворах на основе дихлорметана без ингибитора (КП-Д) и с ингибитором (ГП-ИД, ГП-1ИД)

КП-Д и КП-А, а для ГП-ИД, ГП-1ИД и ГП-1ИА – обработанной ингибитором и полимером, и емкостное поведение всего покрытия. R_2 - CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую беспористого подслоя ПЭО-покрытия (внутренний слой), включая осажденный в процессе импрегнации на дне пор ингибитор и полимер.

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов с исследуемыми типами сформированных покрытий в течение 22 ч выдержки в 3% растворе NaCl представлено в табл. 4.6. Параметры Q и n (предэкспоненциальный коэффициент CPE и показатель степени соответственно) в процессе выдержки образца варьируют в небольших пределах, что указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытий. В изменение Q могут вносить свой вклад такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов. Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев покрытия вследствие импрегнации покрытия ингибитором коррозии. В процессе выдержки образца в коррозионной среде параметры R_1 и R_2 снижаются за счет деградации защитного слоя и протекания процесса коррозии. Тем не менее покрытия с ГП-ИД и ГП-1ИА демонстрируют высокие защитные характеристики даже после длительного

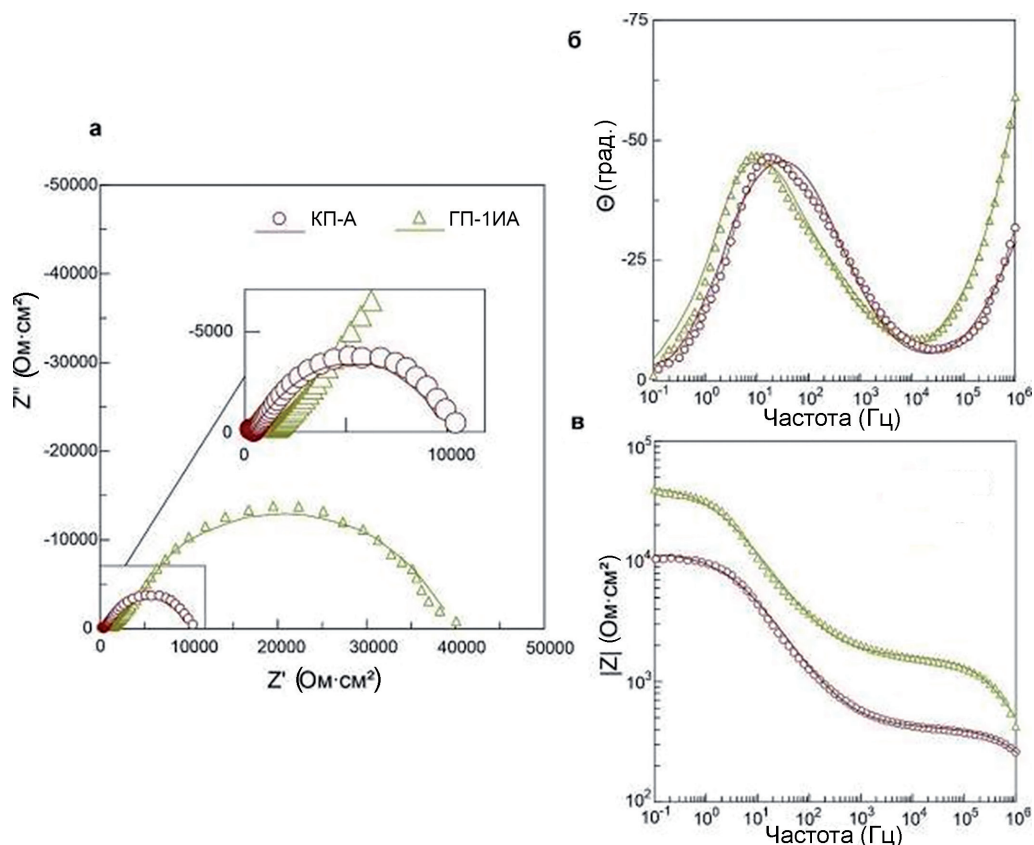


Рис. 4.44. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в) после 1 ч выдержки в среде NaCl покрытий, сформированных в растворах на основе ацетона без ингибитора (КП-А) и с ингибитором (ГП-1ИА)

пребывания в хлоридсодержащей среде (табл. 4.6). Существенное увеличение диаметра полуцикла на комплексной плоскости для образцов с ГП-1ИД и ГП-1ИА после 1 ч выдержки, относительно соответствующего диаметра для КП-Д и КП-А, также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца с ГП-1ИД (105 350 Ом·см²) на порядок превосходит значение данного параметра для образца с КП-Д (10 578 Ом·см²), а для образца с ГП-1ИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А (54 074 и 11 318 Ом·см² соответственно) (табл. 4.5).

Эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) была оценена на основании расчетных параметров, полученных по итогам электрохимических испытаний, в соответствии с уравнением (4.1). После 30 мин выдержки в коррозионно-активной среде значение *ЭИ* для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-1ИД – 80,1, а для ГП-1ИА – 70,1 %. После 22 ч испытаний эффективность ингибитора остается высокой (ГП-ИД – 65,4, ГП-1ИД – 83,9, ГП-1ИА – 64,0 %), что указывает на продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 3% растворе NaCl. Увеличение эффективности действия ингибитора для ГП-1ИД в процессе выдержки в коррозионно-активной среде, вероятно, обусловлено особенностями растворимости полимерной компоненты в исполь-

Глава 4

зованных растворителях, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

Таблица 4.6

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

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО-покрытие</i>						
0,17	$9,29 \cdot 10^{-6}$	0,86	134,4	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,86	2527
1	$3,27 \cdot 10^{-5}$	0,79	36,45	$6,02 \cdot 10^{-5}$	0,94	1841
3,3	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,81	50,53	$4,74 \cdot 10^{-5}$	0,95	1886
5,6	$3,21 \cdot 10^{-5}$	0,83	48,42	$4,46 \cdot 10^{-5}$	0,94	1872
7,9	$2,16 \cdot 10^{-5}$	0,82	27,95	$4,86 \cdot 10^{-5}$	0,93	1992
10,2	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,83	24,7	$4,83 \cdot 10^{-5}$	0,93	2000
12,5	$2,12 \cdot 10^{-5}$	0,84	28,99	$4,38 \cdot 10^{-5}$	0,93	1806
14,8	$1,83 \cdot 10^{-5}$	0,82	20,58	$4,66 \cdot 10^{-5}$	0,93	1713
17,1	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0,79	19,55	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,93	1752
19,4	$2,19 \cdot 10^{-5}$	0,78	19,53	$4,29 \cdot 10^{-5}$	0,93	1646
21,7	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,78	17,8	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,93	1751
<i>ПЭО-И</i>						
0,17	$7,92 \cdot 10^{-6}$	0,47	23,4	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,87	5523
1	$6,66 \cdot 10^{-6}$	0,82	350	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,87	4071
3,3	$7,46 \cdot 10^{-6}$	0,84	294,5	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,87	3622
5,6	$6,38 \cdot 10^{-6}$	0,87	267,9	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,82	3386
7,9	$5,15 \cdot 10^{-6}$	0,91	221,7	$2,01 \cdot 10^{-5}$	0,78	3351
10,2	$6,70 \cdot 10^{-6}$	0,88	200,8	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,86	3110
12,5	$6,01 \cdot 10^{-6}$	0,89	192,6	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,85	3021
14,8	$6,01 \cdot 10^{-6}$	0,89	162,3	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,85	2971
17,1	$7,03 \cdot 10^{-6}$	0,91	169,6	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,87	2823
19,4	$7,66 \cdot 10^{-6}$	0,88	156,7	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,88	2627
21,7	$6,40 \cdot 10^{-6}$	0,90	199,7	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,87	2584
<i>КП-Д</i>						
0,17	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,88	808,5	$7,03 \cdot 10^{-6}$	0,67	10360
1	$9,99 \cdot 10^{-7}$	0,51	540,4	$8,86 \cdot 10^{-6}$	0,70	10471
3,3	$2,89 \cdot 10^{-7}$	0,61	298,5	$9,78 \cdot 10^{-6}$	0,70	5854
5,6	$3,92 \cdot 10^{-7}$	0,57	258,3	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,74	4406
7,9	$4,56 \cdot 10^{-7}$	0,59	205,4	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,76	4538
10,2	$6,31 \cdot 10^{-7}$	0,55	190	$9,60 \cdot 10^{-5}$	0,79	3995
12,5	$3,32 \cdot 10^{-7}$	0,61	168,9	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,79	3835
14,8	$1,37 \cdot 10^{-7}$	0,52	176,5	$9,75 \cdot 10^{-5}$	0,81	3781
17,1	$9,76 \cdot 10^{-7}$	0,54	173,2	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,81	3472
19,4	$1,07 \cdot 10^{-7}$	0,53	174,3	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,81	3352
21,7	$1,24 \cdot 10^{-7}$	0,51	165,8	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,80	3817
<i>КП-А</i>						
0,17	$1,63 \cdot 10^{-9}$	0,88	938,0	$7,04 \cdot 10^{-6}$	0,73	11 114
1	$2,93 \cdot 10^{-8}$	0,74	368,6	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,70	11 102

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
3,3	$3,05 \cdot 10^{-8}$	0,74	312,1	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,72	8 926
5,6	$5,23 \cdot 10^{-8}$	0,68	335,2	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,76	8 557
7,9	$4,41 \cdot 10^{-8}$	0,72	256,8	$9,84 \cdot 10^{-6}$	0,77	7 496
10,2	$3,60 \cdot 10^{-8}$	0,73	237,6	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,77	6 192
12,5	$5,32 \cdot 10^{-8}$	0,71	236,9	$9,49 \cdot 10^{-6}$	0,79	7 250
14,8	$2,94 \cdot 10^{-8}$	0,80	192,3	$1,41 \cdot 10^{-5}$	0,80	5 321
17,1	$2,09 \cdot 10^{-8}$	0,85	107,4	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,80	4 278
19,4	$2,74 \cdot 10^{-8}$	0,74	94,63	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,80	3 783
21,7	$1,65 \cdot 10^{-8}$	0,58	113	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,81	3 712
<i>ГП-ИД</i>						
0,17	$1,14 \cdot 10^{-9}$	0,89	5360	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,65	29 068
1	$1,01 \cdot 10^{-9}$	0,95	737,4	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,66	14 112
3,3	$9,47 \cdot 10^{-10}$	0,96	655,3	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,66	9 512
5,6	$1,13 \cdot 10^{-9}$	0,95	595,5	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,68	7 301
7,9	$1,27 \cdot 10^{-9}$	0,96	415,6	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,71	4 390
10,2	$1,47 \cdot 10^{-9}$	0,96	360,5	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,71	3 555
12,5	$1,94 \cdot 10^{-9}$	0,94	317,7	$1,44 \cdot 10^{-5}$	0,73	3 098
14,8	$2,30 \cdot 10^{-9}$	0,93	317,6	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,75	3 354
17,1	$1,99 \cdot 10^{-9}$	0,94	307,2	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,74	2 767
19,4	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,96	314,4	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,76	2 869
21,7	$2,62 \cdot 10^{-9}$	0,93	309	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,77	2 701
<i>ГП-1ИД</i>						
0,17	$5,25 \cdot 10^{-9}$	0,79	3548,0	$1,61 \cdot 10^{-6}$	0,68	106 450
1	$1,30 \cdot 10^{-9}$	0,89	2824	$3,60 \cdot 10^{-6}$	0,67	37 535
3,3	$1,48 \cdot 10^{-9}$	0,88	2516	$3,93 \cdot 10^{-6}$	0,69	30 947
5,6	$1,23 \cdot 10^{-9}$	0,89	1997	$5,08 \cdot 10^{-6}$	0,72	15 995
7,9	$2,07 \cdot 10^{-9}$	0,86	1326	$4,94 \cdot 10^{-6}$	0,74	13 563
10,2	$1,96 \cdot 10^{-9}$	0,87	1031	$5,28 \cdot 10^{-6}$	0,74	13 946
12,5	$2,43 \cdot 10^{-9}$	0,86	982,4	$5,06 \cdot 10^{-6}$	0,77	13 180
14,8	$2,64 \cdot 10^{-9}$	0,85	952,8	$5,44 \cdot 10^{-6}$	0,76	14 068
17,1	$2,72 \cdot 10^{-9}$	0,85	905,2	$6,29 \cdot 10^{-6}$	0,75	13 494
19,4	$2,57 \cdot 10^{-9}$	0,85	889,6	$5,46 \cdot 10^{-6}$	0,78	13 739
21,7	$2,78 \cdot 10^{-9}$	0,85	835,5	$5,53 \cdot 10^{-6}$	0,78	12 995
<i>ГП-1ИА</i>						
0,17	$4,07 \cdot 10^{-9}$	0,80	1610,0	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,73	51 048
1	$9,41 \cdot 10^{-9}$	0,77	1601	$4,68 \cdot 10^{-6}$	0,69	40 227
3,3	$8,97 \cdot 10^{-9}$	0,78	1354	$5,51 \cdot 10^{-6}$	0,69	30 362
5,6	$1,02 \cdot 10^{-8}$	0,77	1100	$7,21 \cdot 10^{-6}$	0,68	19 613
7,9	$1,05 \cdot 10^{-8}$	0,78	865	$6,62 \cdot 10^{-6}$	0,72	13 778
10,2	$1,08 \cdot 10^{-8}$	0,78	729	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0,73	11 151
12,5	$1,51 \cdot 10^{-8}$	0,76	670	$5,95 \cdot 10^{-6}$	0,75	11 181
14,8	$2,25 \cdot 10^{-8}$	0,73	645	$6,08 \cdot 10^{-6}$	0,76	10 485
17,1	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,74	602	$6,04 \cdot 10^{-6}$	0,77	10 962
19,4	$3,85 \cdot 10^{-8}$	0,70	597	$5,92 \cdot 10^{-6}$	0,79	10 426
21,7	$4,23 \cdot 10^{-8}$	0,69	581	$5,99 \cdot 10^{-6}$	0,80	10 167

Приведенные данные позволяют утверждать, что введение ингибитора в состав композиционных полимерсодержащих покрытий на основе кальций-фосфатного слоя, сформированного методом ПЭО, способствует существенному снижению электрохимической активности образца магниевого сплава благодаря функции активной антикоррозионной защиты. Дальнейшее комплексное исследование направлено на определение режима формирования гибридного покрытия с наилучшими защитными свойствами. Исходя из анализа данных потенциодинамической поляризации (рис. 4.45, табл. 4.5), образец из сплава магния МА8 с покрытием ГП-1ИД обладает самыми высокими антикоррозионными свойствами среди представленных образцов. Данный тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности тока коррозии ($3,02 \cdot 10^{-7}$ А/см² после 30 мин выдержки в 3% NaCl и $1,64 \cdot 10^{-7}$ А/см² после 22 ч выдержки) и наибольшим значением поляризационного сопротивления ($1,06 \cdot 10^5$ Ом·см² после 30 мин выдержки и $1,83 \cdot 10^5$ Ом·см² после 22 ч).

Изменения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$) (рис. 4.46а), также демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость в среде NaCl образцов с ГП-1ИД. Это подтверждается наиболее высоким значением модуля импеданса после 5 ч выдержки, а также динамикой его изменения, свидетельствующей о проявлении свойств самозалечивания: в период 8–18 ч выдержки наблюдаются стадии роста $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$.

Изменения электродного потенциала во время выдержки образцов в 3% растворе NaCl обнаруживают общую тенденцию снижения значения данного параметра, что обуслов-

лено постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала (рис. 4.46б). Для ГП-1ИД это снижение наиболее равномерное, что указывает на более продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения. Более высокие значения электродного потенциала после 10 ч для ГП-1ИД (в сравнении с ГП-ИД и ГП-1ИА) обусловлены более низкой электрохимической активностью материала, более высокими изоляционными свойствами гибридного покрытия и лучшей реализацией эффекта самозалечивания. Стадии увеличения электродного потенциала в процессе выдержки образцов связаны с образованием защитной пленки ($\text{Mg}(\text{8HQ})_2$) на участках поврежденного вследствие деградации покрытия.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых образцов (на примере сплава МА8). Изучена возможность усиления антикоррозионных свойств базовых покрытий

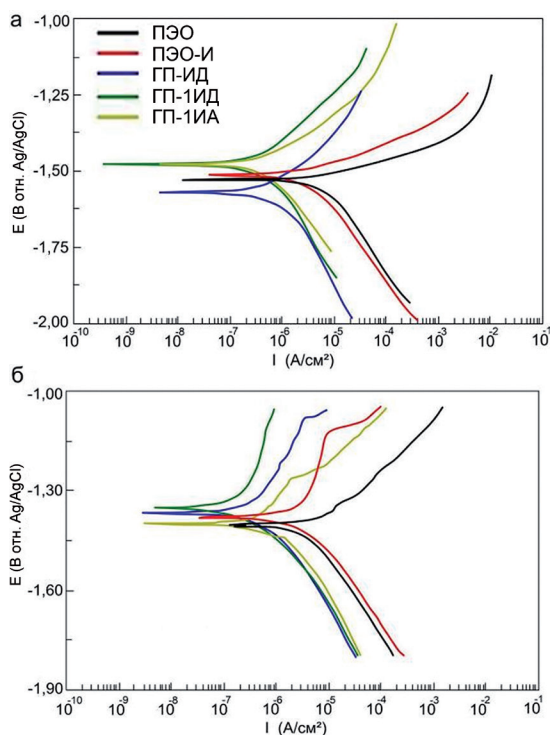


Рис. 4.45. Поляризационные кривые для базового ПЭО-слоя и ингибиторсодержащих покрытий, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 30 мин (а), 22 ч (б)

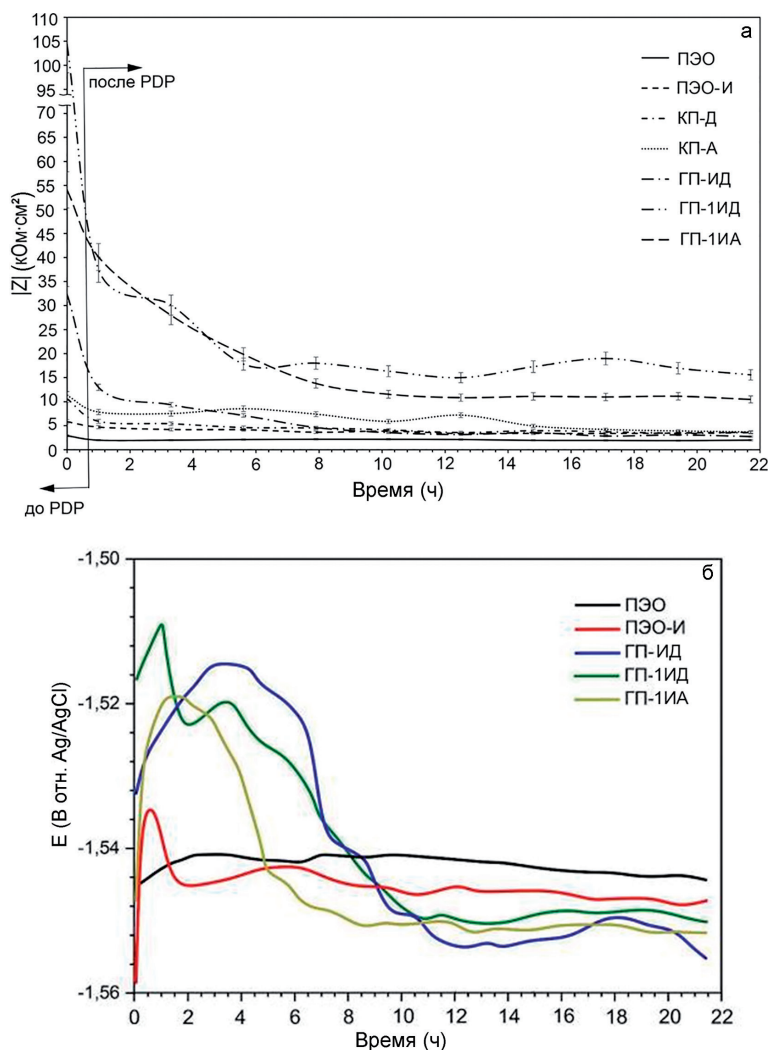


Рис. 4.46. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ (а), и электродного потенциала (б) в течение 22 ч выдержки образцов в 3% растворе NaCl

и удержания ингибитора в порах ПЭО-слоя (снижение самопроизвольного выхода ингибитора, не связанного с процессом коррозии) путем модификации биodeградируемым полимерным материалом – поликапролактоном. Представлены способы создания покрытия с помощью растворов ПКЛ в дихлорметане и ацетоне. Определена оптимальная концентрация ПКЛ в растворах (60 г/л). Разработаны режимы формирования гибридных покрытий со свойствами самозалечивания, полученных посредством комбинированной обработки ПЭО-слоев поликапролактоном и 8-оксихинолином. Установлено, что среди всех исследуемых слоев наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные покрытия, полученные обработкой в растворе дихлорметана, содержащем 60 г/л ПКЛ и 15 г/л 8HQ (ГП-1ИД). Эффективность действия ингибитора в составе гибридных покрытий достигает 80,1 %.

4.4.3 Биоактивные покрытия

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

Биологически активным и безопасным защитным агентом, замедляющим процесс коррозии магния, помимо 8HQ, является стеариновая (октадекановая) кислота (СК), которая не только эффективно защищает магниевый сплав от коррозии, но относится к наиболее распространенным в природе насыщенным жирным кислотам, входящим в состав жиров животного происхождения. Как и другие жирные кислоты, стеариновая кислота применяется в косметической промышленности, а также в фармацевтике и биомедицине в качестве адъювантов (веществ, используемых для усиления иммунного ответа при введении одновременно с иммуногеном – «производителем антител» [751]) и химических агентов доставки лекарственных препаратов. Более того, жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств [752,753]. Стеариновая кислота также применяется в качестве экологически безвредной добавки при производстве смазок, резины, пластмассы, полимеров с памятью формы, керамики, выступает в качестве диспергирующего агента, поверхностно-активного вещества и т.д. [752,754–758]. В ходе исследования [759] был разработан катионно-амфифильный декстран с мицеллярной структурой, который может выполнять роль самоорганизующегося наноконтейнера для инкапсуляции и доставки рапамицина (иммунодепрессант, используемый для предотвращения отторжений органов при трансплантации). Было обнаружено, что увеличение степени сшивки стеариновой кислоты с полимером приводит к уменьшению размера частиц, а также к увеличению емкости мицеллярной структуры при загрузке рапамицина. Испытания на цитотоксичность показали, что полимеры, модифицированные СК, не оказывают токсического воздействия на модельную клеточную линию в концентрации до 0,4 мг/мл [759]. Авторы [760] сообщают о разработке твердых липидных наночастиц с использованием стеариновой кислоты для доставки кларитромицина (бактериостатический антибиотик) с целью улучшения его биодоступности. Широкий спектр исследований СК в качестве аддитивного вещества для различных применений в фармакологии, фармацевтике и биомедицине [12–15 и др.] позволяет заключить, что данное соединение не оказывает вредного воздействия на человеческий организм и является подходящим и безопасным защитным агентом для повышения коррозионной стойкости имплантатов на основе магния и его сплавов.

Существуют работы по применению стеариновой кислоты при формировании защитных покрытий на различных металлах и сплавах с целью повышения их коррозионной стойкости и придания поверхности супергидрофобных, а также антифрикционных свойств. Например, в работе [765] СК использована в качестве модификатора цинкового нанослоя, полученного путем электроосаждения на углеродистой стали X65. Ингибитор наносился из этанольного раствора с концентрацией 0,05 М. Результатом данной комплексной обработки было уменьшение поверхностной энергии изделия и, как следствие,

смачиваемости. Авторами [766] предложен способ формирования двухслойного покрытия, содержащего стеариновую кислоту и оксид церия и позволяющего придать поверхности магниевого сплава AZ31B супергидрофобные и самоочищающиеся свойства. Слой диоксида церия наносился методом электроосаждения, а импрегнирование стеариновой кислотой осуществлялось методом погружения и дальнейшей выдержки полученных образцов в 0,05 М растворе этанола. Данная поверхностная обработка позволила сформировать на поверхности магниевого сплава иерархическую микроструктуру, обеспечивающую покрытие супергидрофобные свойства в широком диапазоне pH – от 1 до 13. В работе [767] выдержка стального образца с покрытием TiO_2/Zn в 0,04 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 10 мин приводила к существенному снижению смачиваемости водой и увеличению коррозионной стойкости, а также механической и химической стабильности поверхностного слоя. Авторами [768] разработан метод формирования биополимерных композитных пленок с мицеллярной структурой и повышенной износостойкостью. Они были получены путем добавления 10 мл этанольных растворов стеариновой кислоты различной концентрации (0,08; 0,15; 0,3; 0,6 и 1,2 г) в 100 мл водного раствора гидроксипропилметилцеллюлозы. В работе [761] представлен способ формирования гидрофобных слоев на технически чистом магнии путем анодирования и последующего погружения в этанольные растворы стеариновой кислоты различной концентрации (0,05; 0,1 и 0,15 М) с целью обеспечения ингибирования коррозии биорезорбируемых имплантатов. Исследование [769] посвящено повышению износостойкости алюминиевого сплава 1060 при помощи стеариновой кислоты. Поверхность материала была предварительно структурирована путем обработки в растворе гидроксида натрия при 100 °С в течение 1 ч. Формирование слоя стеариновой кислоты осуществлялось при выдержке в 0,01 М этанольном растворе в течение 24 ч. Авторами [762] предложен способ формирования на магниевом сплаве AZ31 композиционных покрытий, содержащих фторид магния, полидопамин и стеариновую кислоту для придания биоактивности, антибактериальных свойств и коррозионной стойкости. Стеариновая кислота наносилась погружением в 0,05 М этанольный раствор в течение 1 ч.

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

Для проведения экспериментов использовались пластины сплава МА8 размерами $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Однородность исходной поверхности образцов достигалась путем механической шлифовки с использованием мелкозернистых карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до P1000 (размер зерна абразива 14–20 мкм). Затем образцы промывали в изопропиловом спирте и сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Дополнительные исследования для сравнения были проведены на образцах кальцийсодержащего сплава магния Mg–0,8Ca ($15 \times 20 \times 1,5$ мм), подготовленных таким же образом.

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

Защитный базовый ПЭО-слой формировали при помощи установки плазменного электролитического оксидирования с тиристорным реверсивным источником тока (описание см. в разделе 2.2.1). Работа осуществлялась от трехфазной сети с напряжением 380 В и частотой 50 Гц. Состав электролита для формирования покрытий и режим оксидирования представлены в разделе 3.6. Образцы с ПЭО-покрытием были промыты в деионизированной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С.

Насыщение ПЭО-слоя ингибитором происходило при обработке образцов с оксидным ПЭО-покрытием в растворе стеариновой кислоты. Поскольку стеариновая кислота является насыщенной жирной кислотой, она малорастворима в воде и хорошо растворяется в этаноле, 2-пропанол, гептане, гексане, ацетоне, трихлорэтилене и других органических растворителях [770]. Заметим, что, согласно [771], стеариновая кислота растворима в смешанных растворителях, в частности в смеси воды и этилового спирта. В данной монографии представлена сравнительная оценка свойств поверхностных слоев, полученных путем модификации ПЭО-покрытий стеариновой кислотой из растворов на основе этанола, дихлорметана и смеси этанола с деионизированной водой. Водно-этанольный раствор стеариновой кислоты в соотношении 1 : 1 был приготовлен путем растворения ее в этиловом спирте с последующим добавлением деионизированной воды при температуре 52 °С и медленного перемешивания для предотвращения пенообразования. Концентрация СК во всех растворах составила 0,1 М. Ингибиторсодержащие слои формировали методом погружения с дальнейшей выдержкой образца с ПЭО-покрытием в растворах СК в течение 60 мин. Далее образцы были плавно извлечены, высушены в сушильном шкафу при температуре от 40 до 70 °С в течение 15 мин.

Учитывая опыт предыдущих экспериментов, а именно то, что покрытия, полученные в растворе дихлорметана, обладают лучшими свойствами по сравнению с полученными в ацетоне, при приготовлении раствора поликапролактона использовали дихлорметан. Концентрация полимера в растворе составила 60 г/л. Для удаления содержащегося в порах ПЭО-покрытия воздуха и лучшего проникновения защитных агентов в пористую часть защитного слоя, полимер наносили с помощью аппарата вакуумной импрегнации Erovac (Struers, Дания). В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана для исключения кипения растворителя в камере поддерживалось давление 10–20 кПа. Детальная методика нанесения поликапролактона представлена в разделе 4.4.2.

Итак, для исследований были подготовлены образцы со следующими типами покрытий:

ПЭО-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования;

КП – композиционные покрытия, сформированные на образцах с базовым ПЭО-слоем: КП-СВЭ – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1; КП-СЭ – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле; КП-СД – обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане; КП-П – двукратной обработкой в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане;

ГП – гибридные покрытия, полученные: ГП-1СП – в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П, т.е. двукратной обработкой в растворе на осно-

ве дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона; ГП-2СП – в 2 стадии путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П с последовательным нанесением защитных слоев. Базовый ПЭО-слой был сначала обработан в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты для заполнения образовавшихся пор ингибитором коррозии, а затем – в растворе поликапролактона для запечатывания полученных наноконтейнеров с ингибитором с целью предотвращения его преждевременного высвобождения, не связанного с коррозионным процессом. Полимер наносился двукратно.

Рентгенофазовый анализ

РФА образцов магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, обработанными стеариновой кислотой (КП-СВЭ) и поликапролактоном (КП-П), проведен при использовании дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\beta$ -излучении. Спектры снимали в диапазоне $2\theta = (4-90)^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Спектры РФА образцов с защитными покрытиями КП-СВЭ, КП-П (рис. 4.47) показали присутствие оксида магния (MgO), гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и силиката натрия-кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4 / \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), образованных в результате процесса плазмен-

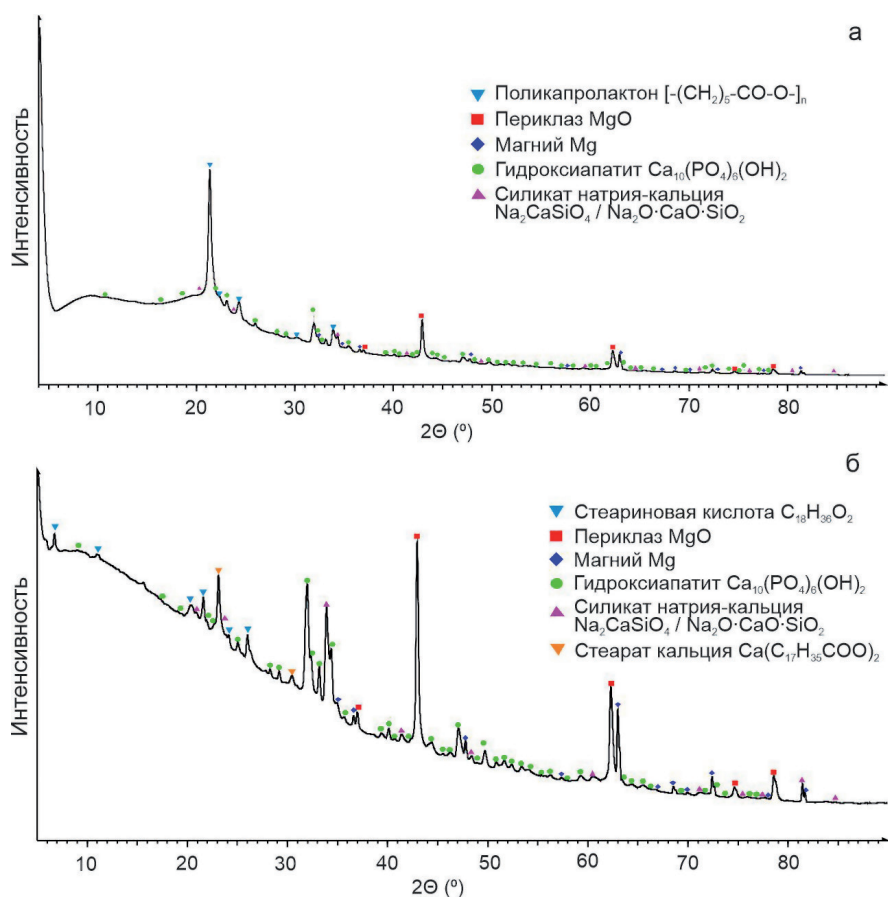


Рис. 4.47. Дифрактограммы образцов с покрытиями КП-П (а) и КП-СВЭ (б)

ного электролитического окисления. Зафиксировано присутствие фазы магния (Mg) в результате проникновения рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. В составе покрытия КП-П установлено наличие поликапролактона ($[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-]_n$), а в составе КП-СВЭ – стеариновой кислоты ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) (рис. 4.47). Более того, для образца, обработанного стеариновой кислотой, были зафиксированы пики стеарата кальция ($\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$), свидетельствующие о взаимодействии кислоты с ПЭО-покрытием. Таким образом, покрытие образца КП-СВЭ включает в свой состав смесь стеарата кальция и стеариновой кислоты.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Дополнительно, для выявления в защитных слоях присутствия веществ в небольшом количестве или в рентгеноаморфном состоянии, была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PNOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось монохроматическое излучение AlK_α с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена Ag^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой, равный 5–10 нм.

Результаты РФЭС образцов с ПЭО-покрытием, обработанных поликапролактоном (КП-П) и стеариновой кислотой (КП-СВЭ), представлены на рисунках 4.48, 4.49 и в табл. 4.7.

Анализ образцов КП-П до травления выявил присутствие 30 ат.% алифатического углерода (C–C, C–H) при $E_{\text{св}} \sim 285,0$ эВ, обусловленного вероятным загрязнением поверхности. Детальный анализ спектра C 1s указывает на присутствие окисленных форм углерода, относящихся к структуре поликапролактона (7 ат.% приходится на $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$) при $E_{\text{св}} \sim 289$ эВ; 7 ат.% обусловлены связью $(-\text{O}-)[-\text{CH}_2-]$ при 286 эВ; 7 ат.% – связью $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ при 286 эВ), а также 21 ат.% углерода в неокисленном состоянии $(-\text{CH}_2-)$ при 285,0 эВ. Анализ O 1s спектра позволил определить 7 ат.%, приходящихся на $(-\text{C}(\text{O}))$, и 7 ат.% – на $(-\text{CH}_2-\text{O}-)$, что обусловлено присутствием ПКЛ. Имеющийся сверх этого кислород в количестве 7 ат.%, вероятнее всего, связан с кислородом от окисленных форм кремния, магния и $-\text{OH}$, находящихся в структуре исходного ПЭО-слоя.

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

Для образца КП-СВЭ содержание в верхнем слое углерода в окисленном состоянии $(-\text{C}(\text{O})\text{OH})$ соотносится с количеством углерода в неокисленном состоянии (в «хвосте» стеариновой кислоты) (1 : 16). Приблизительно 4 ат.% углерода с $E_{\text{св}} = 286$ эВ следует

отности к группе ($-\text{CH}_2-$), энергия связи которой близка к $E_{\text{св}}$ расположенной рядом карбоксильной группы. Избыток углерода около 5 ат.% над стехиометрическим значением, обусловлен, вероятно, загрязнением образца. Травление верхнего слоя КП-СВЭ приво-

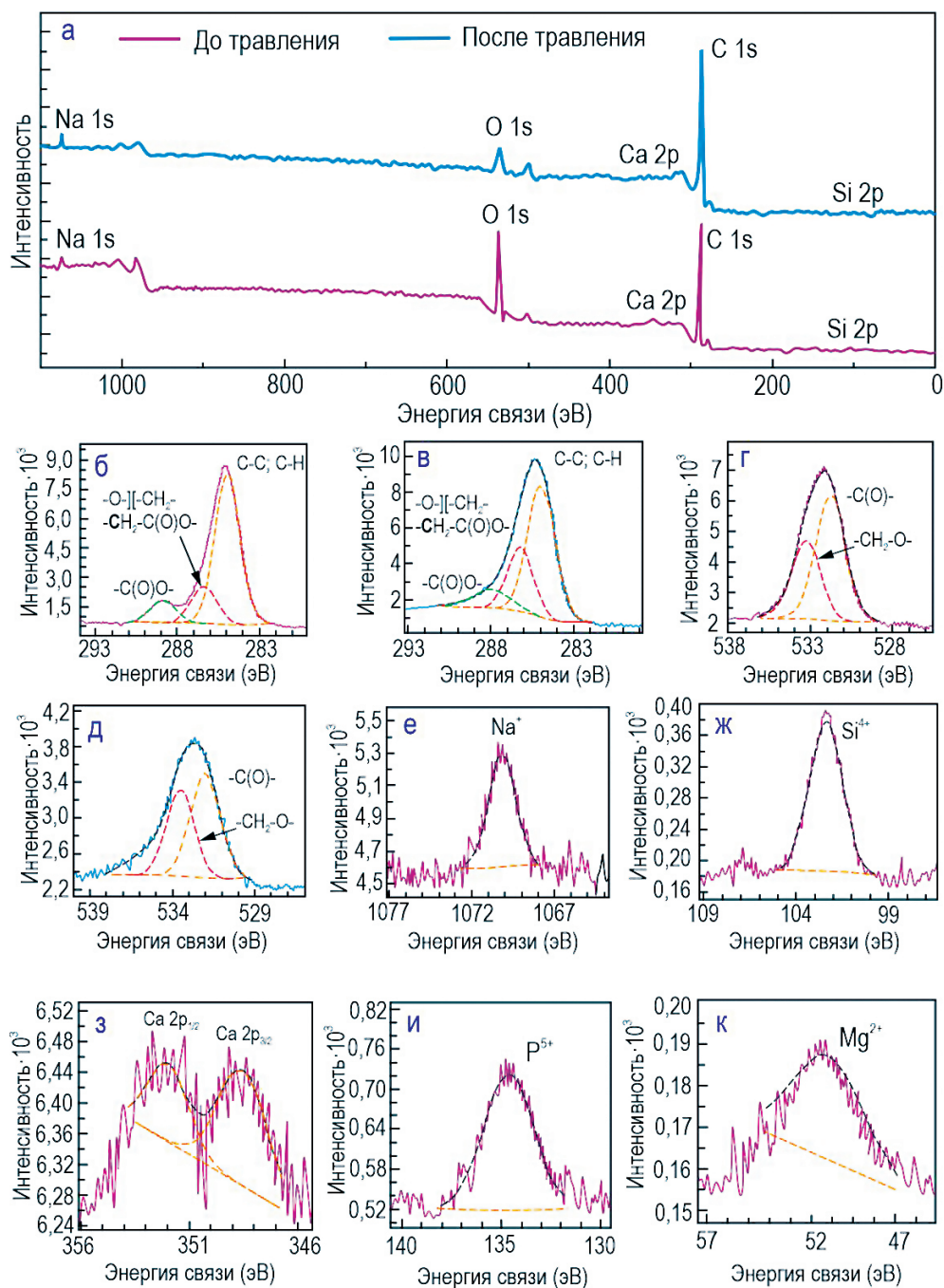


Рис. 4.48. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-П

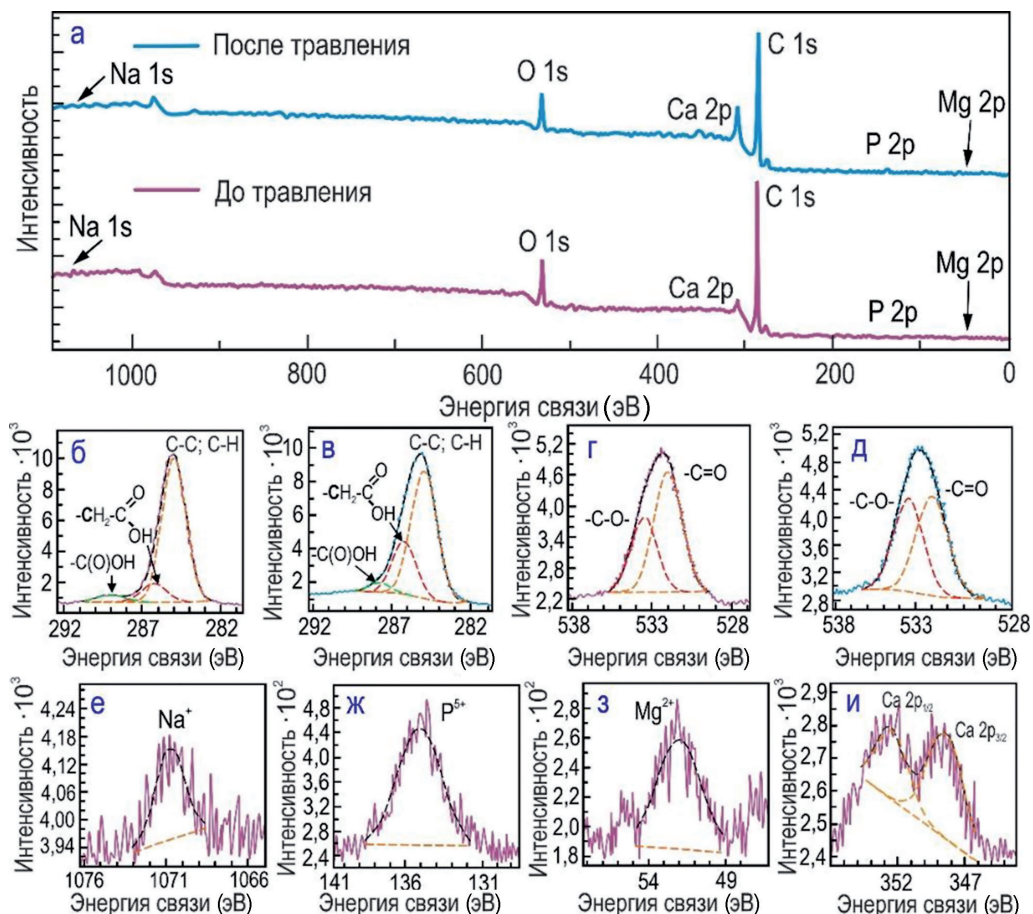


Рис. 4.49. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-СВЭ

дит к повышению концентрации элементов, входящих в состав ПЭО-покрытия (Na, Ca, P, Mg). При этом содержание углерода и кислорода практически не изменяется. Таким образом, верхний слой образца КП-СВЭ характеризуется составом, близким по стехиометрии к стеариновой кислоте / стеарату кальция.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия

Присутствие и распределение полимера и ингибитора на поверхности тех же покрытий КП-П и КП-СВЭ изучали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии (КР) с помощью конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany). Конфокальная рамановская микроспектроскопия является одним из эффективных неразрушающих методов, позволяющим на микроуровне исследовать химический состав выбранного участка поверхности образца. Спектры микрорамановского рассеяния были получены в диапазоне от 100 до 3800 см^{-1} . Снятие спектра КР проводилось при помощи программного обеспечения WITec Control в течение 15 мин (90 накопленных спектров) при использовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 40 мВ. Интенсивность распределения поликапролактона и стеариновой кислоты по поверхности ПЭО-покрытия

была представлена в виде 2D-карт, сформированных в результате сканирования выбранного участка защитного слоя площадью 39×32 мкм (для образца КП-П) и 189×182 мкм (для образца КП-СВЭ), содержащих 35×35 и 85×85 спектров микрорамановского рассеяния соответственно. Время интегрирования при записи спектров в режиме сканирования составило 1 с.

Таблица 4.7

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

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

Микрорамановский спектр, снятый с поверхности образца КП-П (рис. 4.50), показывает присутствие полос, характерных для поликапролактона. Зафиксировано несколько узких пиков при 913 см^{-1} и 980 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{COO})$ [772]. Полосы в спектральном диапазоне $1050\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$ при 1059 см^{-1} , 1085 см^{-1} , 1115 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей (C–C) и (C–O) (обусловленными растяжением скелетных связей) [773,774]. Пики при 1254 см^{-1} и 1302 см^{-1} можно отнести к верным колебаниям $\omega(\text{CH}_2)$ [772]. Полосы при 1450 см^{-1} и 1615 см^{-1} отнесены к ножничным деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ [772,775]. Типичный для ПКЛ широкий пик с центром 2925 см^{-1} может быть связан с асимметричными и симметричными валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$ [776]. Все эти полосы относятся к кристаллической фракции ПКЛ [777–780]. Однако широкий пик при 840 см^{-1} указывает на то, что аморфная фаза также присутствует в слое поликапролактона, сформированного на поверхности ПЭО-покрытия. Полоса 1723 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ [781].

Для установления интенсивности распределения поликапролактона по поверхности ПЭО-слоя была построена 2D-карта (рис. 4.50) при использовании фильтра в диапазоне спектра $1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для ПКЛ ($\delta(\text{CH}_2)$ при 1450 см^{-1}). Следует отметить, что 2D-карта полностью повторяет морфологию пленки ПКЛ, представленной на оптическом изображении (рис. 4.50) сотовой структурой, образованной в результате процесса формирования и засыхания защитного слоя. Поликапролактон равномерно распределен по поверхности ПЭО-покрытия, о чем свидетельствует высокая концентрация на 2D-карте светлых участков (определяющих зоны с высоким со-

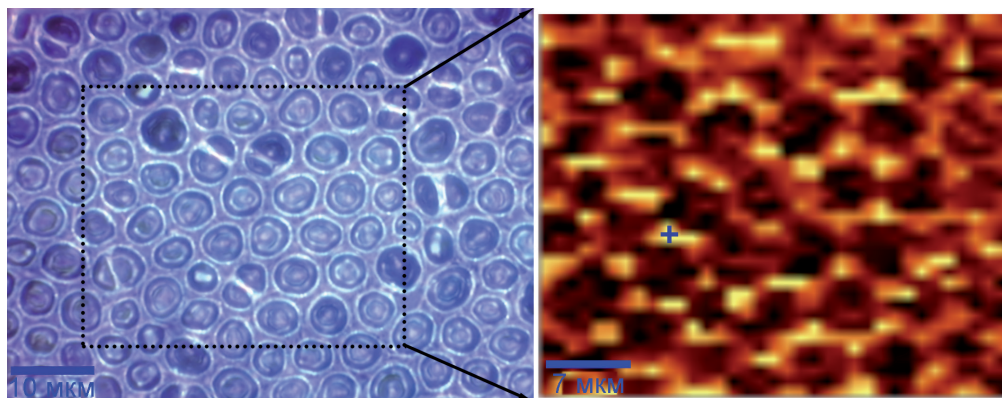
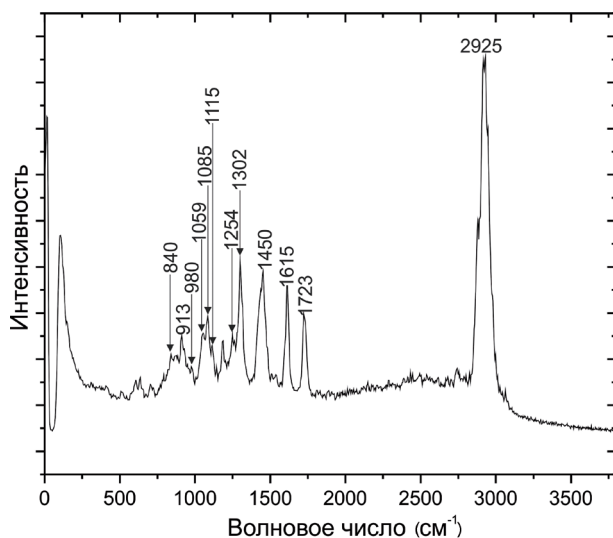


Рис. 4.50. Микрорама́новский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «+», с поверхности образца с покрытием КП-П; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения полиε-капролактона

держанием полимера). Области меньшей интенсивности (темные участки) соответствуют порам в защитном полимерном слое.

Для образца с ПЭО-покрытием, обработанным раствором стеариновой кислоты (КП-СВЭ), спектр микрорама́новского рассеяния (рис. 4.51) отражает полосы, характерные для насыщенных жирных кислот. Полосы комбинационного рассеяния при 1060 см^{-1} и 1128 см^{-1} стеариновой кислоты отвечают за $\nu(\text{C}-\text{C})$ – асимметричные и симметричные валентные колебания соответственно [782,783]. Пики при 1295 см^{-1} и 1439 см^{-1} относятся к алифатической цепи стеариновой кислоты за счет деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_2)$ [783,784]. Широкая полоса при 1660 см^{-1} связана с валентным колебанием связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ в карбоксильной группе [784]. Два пика при 2840 см^{-1} и 2890 см^{-1} обусловлены симметричным и асимметричным валентными колебаниями $\nu(\text{CH}_2)$ [785]. Полоса при 890 см^{-1} относится к маятниковому колебанию метильной группы (CH_3) [784]. Все обозначенные пики, включая полосы при 2740 см^{-1} и 2440 см^{-1} , согласно литературным данным, отно-

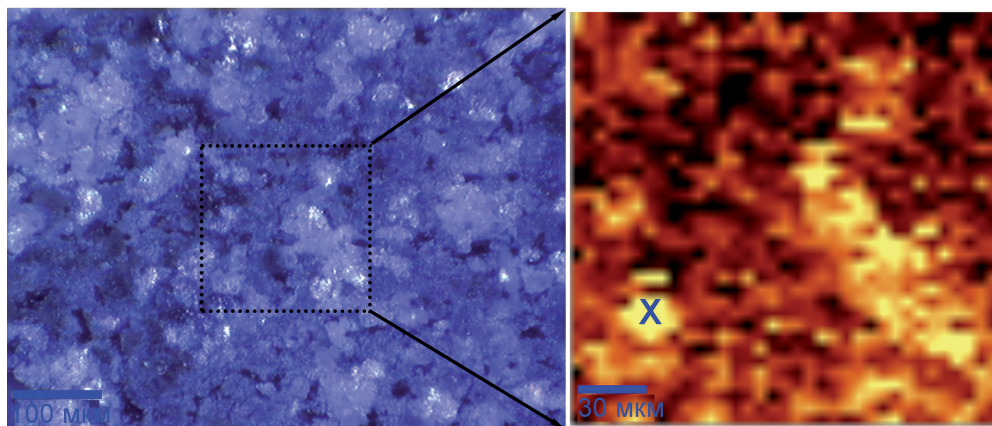
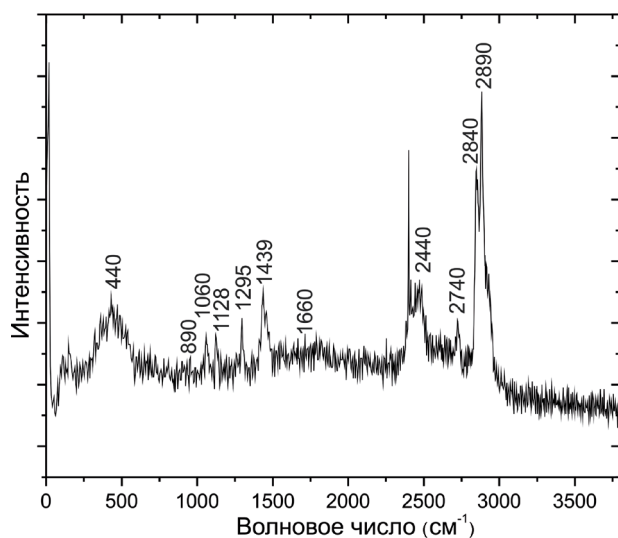


Рис. 4.51. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «X», с поверхности образца с покрытием КП-СВЭ; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения стеариновой кислоты

сятся к стеариновой кислоте [784]. Широкий пик при 440 см^{-1} связан с деформационными колебаниями связи (O–Si–O) в силикате натрия–кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$) [784,786], присутствующего в матрице ПЭО-покрытия.

На рис. 4.51 представлены также оптическое изображение исследуемой области и распределение интенсивности стеариновой кислоты. Для построения 2D-карты был использован диапазон $2820\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, соответствующий пикам, ответственным за валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$ стеариновой кислоты. Расположение кристаллов, сформированных на поверхности ПЭО-покрытия после импрегнирования ингибитором, соответствует участкам наибольшей концентрации стеариновой кислоты (светлые области) (рис. 4.51). Следует отметить, что большая часть поверхности защитного ПЭО-слоя покрыта ингибитором коррозии, что должно положительно сказываться на повышении защитных свойств образца.

Электрохимическое поведение исследуемых покрытий

В качестве предварительной оценки электрохимического поведения исследуемых поверхностных слоев были проведены электрохимические испытания методами электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и потенциодинамической поляризации (PDP) с регистрацией динамики изменения электродного потенциала (ОСР) во время выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC. Площадь исследуемой поверхности 1 см^2 . Противоеlectродом являлась платинированная ниобиевая сетка. Потенциал образцов измерялся относительно хлорид-серебряного (Ag/AgCl) электрода. Образцы предварительно выдерживали в растворе в течение 60 мин для установления стационарного потенциала. Поляризация образца во время PDP осуществлялась в анодном направлении в диапазоне от $E_c - 0,25 \text{ В}$ до $E_c + 0,5 \text{ В}$ при скорости развертки 1 мВ/с . Величины потенциала коррозии E_c и плотности токов коррозии I_c оценивали с использованием метода Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению 2.66 [298,391,517].

Методом PDP был проведен сравнительный анализ уровня защитных свойств композиционных покрытий, полученных путем обработки в различных растворах стеариновой кислоты (рис. 4.52; табл. 4.8). Плотность токов коррозии I_c для образца с КП-СВЭ более чем в 6 раз ниже, чем для образца, обработанного в этанольном растворе СК (КП-СЭ), и в 4 раза ниже, чем для образца, погружаемого в раствор на основе дихлорметана (КП-СД). Более того, обработка в смешанном водно-этанольном растворителе является менее токсичной для человека и позволяет снизить воздействие на организм этилового спирта и других органических растворителей. Поэтому для проведения дальнейших исследований был выбран метод обработки образцов с ПЭО-покрытиями в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ).

Из сравнения результатов электрохимических испытаний методом PDP образцов с композиционными покрытиями гибридными и без ингибитора (рис. 4.53а; табл. 4.9) можно заключить, что лучшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы магния с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Снижение плотности тока коррозии I_c для таких покрытий в сравнении с соответствующей величиной для полимерсодержащего покрытия (без ингибитора) составило более 1 порядка ($1,56 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$ для ГП-1СП и $1,70 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$ для ГП-2СП против $1,50 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ для КП-П).

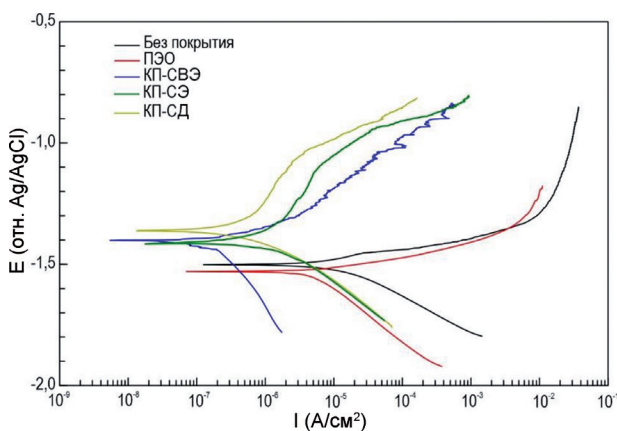


Рис. 4.52. Поляризационные кривые, полученные для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты: КП-СВЭ, КП-СЭ, КП-СД. Кривые для образца без покрытия и с ПЭО-слоем приведены для сравнения

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному (24 ч) пребыванию в коррозионной среде. Данные, приведенные на рис. 4.53б и в табл. 4.9, пока-

зывают, что после длительного взаимодействия материала с коррозионной средой наилучшие защитные характеристики также демонстрируют гибридные покрытия. Так, величина плотности тока коррозии для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП ($2,7 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-2СП ($1,25 \cdot 10^{-7}$ А/см²) после выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч была более чем на порядок ниже значения для образца с покрытием КП-П ($1,92 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

Таблица 4.8

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых, для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А/см ²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$1,69 \cdot 10^5$
КП-СЭ	317,5	139,3	$8,5 \cdot 10^{-7}$	-1,42	$4,95 \cdot 10^4$
КП-СД	438,4	157,1	$5,3 \cdot 10^{-7}$	-1,36	$9,49 \cdot 10^4$

При проведении EIS-испытаний запись импедансных спектров проводилась в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду каждые 2 ч. Продолжительность испытаний составила 24 ч. Уровень защитных свойств образцов с КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП на начальной стадии проведения долговременных испытаний показан в сравнении импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) (рис. 4.54). Диаграммы зависимостей фазового угла от частоты для образцов с КП-СВЭ, КП-П и ГП-1СП характеризуются наличием двух выраженных временных констант (рис. 4.54в). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 4.54). Использование элемента постоянного сдвига фаз CPE вместо идеальной емкости C обусловлено повышенной гетерогенностью поверхности исследуемых систем. Комбинация структурных элементов цепочки R_1-CPE_1 характеризует сопро-

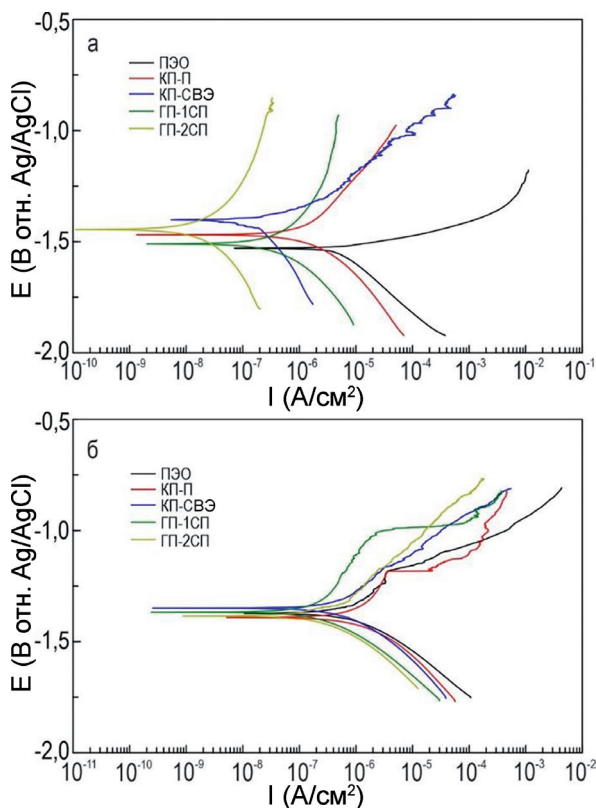


Рис. 4.53. Поляризационные кривые, полученные для образцов с различными типами покрытий, после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

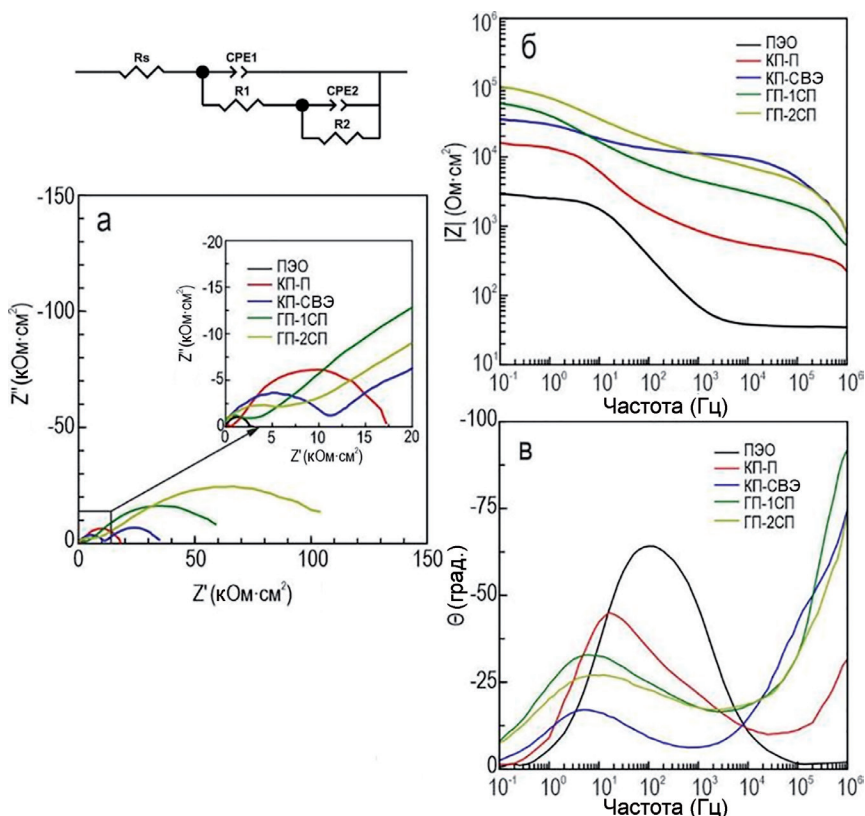


Рис. 4.54. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl. Приведена ЭЭС, используемая для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов с покрытиями

тивление (R_1) пористой части ПЭО-слоя (импрегнированной в случае КП-П и КП-СВЭ полимерной компонентой и ингибитором коррозии соответственно, а в случае ГП-1СП – ингибитор-полимерным раствором), а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элементы R_2-CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

При моделировании импедансных спектров для образца с ГП-2СП использование схемы с двумя $R-CPE$ -цепочками применимо только к данным ЭИС, полученным в течение 1 ч выдержки в растворе NaCl. Дальнейшая выдержка образца характеризуется появлением третьей временной константы (рис. 4.55), что обуславливает использование эквивалентной схемы с тремя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 4.55). Для данного типа покрытий элемент R_1-CPE_1 характеризует резистивную составляющую верхнего слоя (включая сопротивление электролита в порах) – полимерной компоненты, осажденной на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия и частично запечатывающей микроконтейнеры с ингибитором, а также учитывает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2-CPE_2 -цепочкой представлен малопористый подслой ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор коррозии, а R_3-CPE_3

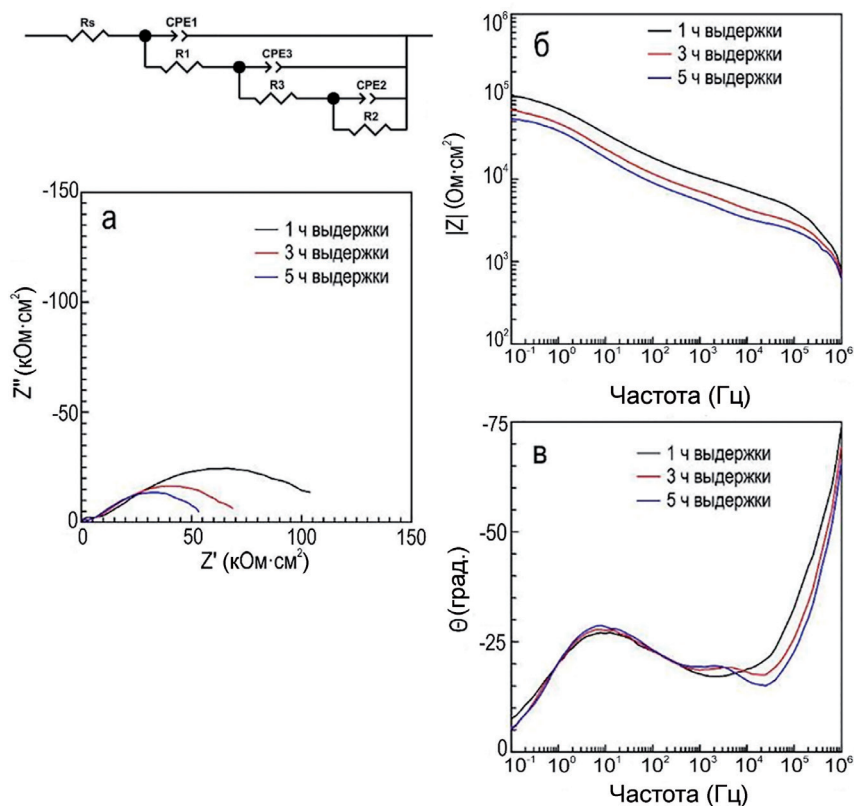


Рис. 4.55. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1, 3 и 5 ч выдержки образца с ГП-2СП в 0,9% растворе NaCl

Таблица 4.9

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

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	i_c , А/см ²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
ПЭО	71,9	170,3	$2,37 \cdot 10^{-6}$	-1,48	$3,05 \cdot 10^3$	3 135
	326,4	175,9	$1,20 \cdot 10^{-6}$	-1,37	$4,15 \cdot 10^4$	2 319
КП-П	288,7	176,8	$1,50 \cdot 10^{-6}$	-1,47	$3,18 \cdot 10^4$	17 636
	649,1	216,7	$1,92 \cdot 10^{-6}$	-1,39	$3,68 \cdot 10^4$	8 940
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,30 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$1,69 \cdot 10^5$	34 747
	203,5	149,8	$4,60 \cdot 10^{-7}$	-1,35	$8,16 \cdot 10^4$	6 964
ГП-1СП	127,4	94,0	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-1,51	$1,49 \cdot 10^5$	59 520
	195,5	151,6	$2,70 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$1,13 \cdot 10^5$	11 347
ГП-2СП	197,0	210,5	$1,70 \cdot 10^{-8}$	-1,45	$2,60 \cdot 10^6$	104 620
	101,9	83,8	$1,25 \cdot 10^{-7}$	-1,39	$1,59 \cdot 10^5$	23 860

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

Эволюция расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 с различными типами покрытий (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП) в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия представлена в таблицах 4.10, 4.11. Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \rightarrow 0$) или емкости ($n \rightarrow 1$)) в процессе выдержки образца говорит о незначительном изменении конфигурации покрытия (морфологии, состава и свойств). В изменение параметра Q могут вносить свой вклад такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов. Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия вследствие его импрегнации ингибитором коррозии. Снижение данных параметров в процессе выдержки образцов в коррозионной среде обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Тем не менее покрытия с ГП-1СП и ГП-2СП демонстрируют высокие антикоррозионные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (таблицы 4.10, 4.11). Следует также отметить, что основной задачей защитных покрытий на поверхности биodeградируемого сплава магния, используемого для нужд имплантационной хирургии, является замедление, а не полное предотвращение протекания процесса коррозии. Задача создания такого покрытия была решена в рамках настоящего исследования.

Таблица 4.10

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с ПЭО-покрытием, КП-СВЭ, КП-П, ГП-1СП при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО-покрытие</i>						
1	$8,31 \cdot 10^{-6}$	0,81	132,0	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,56	2 930
3	$6,61 \cdot 10^{-6}$	0,88	130,0	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,85	1 870
5	$5,52 \cdot 10^{-6}$	0,87	123,5	$2,88 \cdot 10^{-5}$	0,75	2 228
7	$1,19 \cdot 10^{-5}$	0,77	121,3	$2,42 \cdot 10^{-5}$	0,78	2 021
9	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,84	107,3	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,96	2 166
13	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,85	109,3	$1,27 \cdot 10^{-5}$	0,95	1 836
15	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,87	108,3	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,94	1 773
17	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,86	100,3	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,93	1 668
19	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,89	109,2	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,94	2 001
21	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,89	101,3	$1,50 \cdot 10^{-5}$	0,94	1 877
23	$9,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	89,6	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,87	2 215
<i>КП-СВЭ</i>						
1	$3,22 \cdot 10^{-9}$	0,81	10489	$8,02 \cdot 10^{-6}$	0,56	27 153

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
3	$4,29 \cdot 10^{-9}$	0,79	6824	$9,71 \cdot 10^{-6}$	0,54	18 584
5	$5,85 \cdot 10^{-9}$	0,78	4173	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,58	13 778
7	$2,76 \cdot 10^{-9}$	0,85	2471	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,62	9 517
9	$2,52 \cdot 10^{-9}$	0,88	1300	$9,46 \cdot 10^{-6}$	0,64	9 512
11	$2,18 \cdot 10^{-9}$	0,88	1301	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,63	9 583
13	$5,93 \cdot 10^{-9}$	0,81	1034	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,66	8 758
15	$9,39 \cdot 10^{-9}$	0,78	996	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,67	7 904
17	$2,82 \cdot 10^{-9}$	0,89	600	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,69	7 206
19	$7,61 \cdot 10^{-9}$	0,83	622	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,70	7 397
21	$9,08 \cdot 10^{-9}$	0,82	610	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,69	7 397
23	$9,57 \cdot 10^{-9}$	0,82	566	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,69	6 778
<i>КП-П</i>						
1	$2,35 \cdot 10^{-7}$	0,57	1942	$9,08 \cdot 10^{-6}$	0,69	16 076
3	$1,29 \cdot 10^{-7}$	0,61	1731	$9,90 \cdot 10^{-6}$	0,70	12 828
5	$1,40 \cdot 10^{-7}$	0,60	1614	$9,93 \cdot 10^{-6}$	0,73	12 140
7	$1,12 \cdot 10^{-7}$	0,62	1524	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0,74	11 798
9	$1,04 \cdot 10^{-7}$	0,63	1441	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,75	11 757
11	$1,01 \cdot 10^{-7}$	0,63	1381	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,76	11 357
13	$1,10 \cdot 10^{-7}$	0,62	1322	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,77	11 021
15	$1,07 \cdot 10^{-7}$	0,63	1253	$1,17 \cdot 10^{-5}$	0,77	10 089
17	$9,04 \cdot 10^{-8}$	0,64	1171	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,78	9 172
19	$7,32 \cdot 10^{-7}$	0,48	1104	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,80	8 316
21	$4,99 \cdot 10^{-7}$	0,51	949,3	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,81	8 024
23	$4,67 \cdot 10^{-7}$	0,52	896,8	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,82	7 988
<i>ГП-1СП</i>						
1	$6,36 \cdot 10^{-9}$	0,83	2832	$5,26 \cdot 10^{-6}$	0,59	60 389
3	$5,42 \cdot 10^{-9}$	0,86	2323	$8,18 \cdot 10^{-6}$	0,56	30 052
5	$2,35 \cdot 10^{-9}$	0,91	1703	$9,81 \cdot 10^{-6}$	0,56	22 506
7	$1,57 \cdot 10^{-9}$	0,94	1925	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,58	18 425
9	$1,27 \cdot 10^{-9}$	0,96	1720	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,59	15 896
11	$4,11 \cdot 10^{-9}$	0,87	1516	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,62	14 447
13	$1,57 \cdot 10^{-9}$	0,95	1426	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,64	14 359
15	$1,15 \cdot 10^{-9}$	0,97	1333	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,65	13 670
17	$1,10 \cdot 10^{-9}$	0,98	1259	$1,13 \cdot 10^{-5}$	0,67	12 516
19	$1,13 \cdot 10^{-9}$	0,98	1124	$1,14 \cdot 10^{-5}$	0,70	11 819
21	$1,40 \cdot 10^{-9}$	0,96	1081	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,71	11 482
23	$1,17 \cdot 10^{-9}$	0,98	995	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,72	11 250

Таблица 4.11

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

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_{1'}$ Ом·см ²	CPE_2		$R_{2'}$ Ом·см ²	CPE_3		$R_{3'}$ Ом·см ²
	$Q_{1'}$ См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_{2'}$ См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2		$Q_{3'}$ См·см ⁻² ·с ⁿ	n_3	
1	$9,26 \cdot 10^{-8}$	0,57	9335	$3,06 \cdot 10^{-6}$	0,55	107210			
3	$6,19 \cdot 10^{-8}$	0,60	3546	$3,71 \cdot 10^{-6}$	0,58	68271	$9,92 \cdot 10^{-7}$	0,57	7031
5	$8,58 \cdot 10^{-8}$	0,58	2994	$3,88 \cdot 10^{-6}$	0,62	49475	$1,49 \cdot 10^{-6}$	0,57	6828
7	$1,67 \cdot 10^{-9}$	0,86	2342	$4,61 \cdot 10^{-6}$	0,64	43583	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,62	5636
9	$1,28 \cdot 10^{-9}$	0,89	2177	$5,29 \cdot 10^{-6}$	0,62	38079	$1,30 \cdot 10^{-6}$	0,63	3883
11	$1,62 \cdot 10^{-9}$	0,87	2116	$6,63 \cdot 10^{-6}$	0,59	35711	$8,55 \cdot 10^{-7}$	0,69	2608
13	$5,73 \cdot 10^{-9}$	0,79	2140	$5,36 \cdot 10^{-6}$	0,64	31017	$2,10 \cdot 10^{-6}$	0,63	2983
15	$2,12 \cdot 10^{-9}$	0,86	1909	$5,68 \cdot 10^{-6}$	0,66	29432	$1,79 \cdot 10^{-6}$	0,66	2346
17	$3,24 \cdot 10^{-9}$	0,83	1914	$4,22 \cdot 10^{-6}$	0,73	25437	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,63	3048
19	$4,57 \cdot 10^{-9}$	0,81	1885	$4,48 \cdot 10^{-6}$	0,75	25934	$2,75 \cdot 10^{-6}$	0,66	2671
21	$3,54 \cdot 10^{-9}$	0,83	1702	$4,79 \cdot 10^{-6}$	0,75	21560	$3,01 \cdot 10^{-6}$	0,65	2283
23	$5,59 \cdot 10^{-9}$	0,80	1722	$4,82 \cdot 10^{-6}$	0,76	21371	$2,83 \cdot 10^{-6}$	0,67	2101

Существенное увеличение диаметра полуцикла на комплексной плоскости для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП, относительно соответствующего диаметра для КП-П, после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий (рис. 4.54, 4.55). Начальное значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца с ГП-1СП ($59\,520 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) более чем в 3 раза больше величины $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца с КП-П ($17\,636 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Для образца с ГП-2СП значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ ($104\,620 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) характеризуется более чем 5-кратным увеличением в сравнении с КП-П (табл. 4.9). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот, что указывает на хорошую совместимость данных компонент с матрицей покрытия, созданного методом плазменного электролитического оксидирования. Полученные результаты имеют большое значение для решения проблемы возможного разрушения базового ПЭО-слоя в результате химического взаимодействия с ингибирующим агентом при импрегнации. Подобный эффект отрицательного воздействия ингибитора коррозии (2,5 пиридиндикарбоксилата) на защитные свойства ПЭО-покрытия был установлен в работе [787].

Таким образом, комплексное исследование различных защитных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевое сплава МА8 показало, что включение стеариновой кислоты в состав композиционных полимерсодержащих слоев (создаваемых на базе кальций-фосфатного ПЭО-покрытия) способствует существенному повышению коррозионной стойкости изучаемых образцов. Наилучшими защитными свойствами обладает образец с гибридным покрытием с нанесенными последовательно слоями ингибитора и полимера. Этот тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности токов коррозии (после 1 ч выдержки в 0,9% NaCl $I_c = 1,70 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, после 24 ч выдержки – $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$) и наибольшим значением поляризационного сопротивления

(после 1 ч выдержки $R_p = 2,60 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, после 24 ч выдержки – $1,59 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Данные по изменению величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$) (табл. 4.9; рис. 4.56), подтверждают вывод о том, что образцы с ГП-2СП обладают наилучшими антикоррозионными свойствами и существенно снижают вероятность деградации сплава магния в исследуемой хлоридсодержащей среде. Данные электрохимической импедансной спектроскопии (таблицы 4.10, 4.11; рис. 4.56) согласуются с результатами PDP (табл. 4.9; рис. 4.53).

Если сравнить наиболее коррозионнотойкие гибридные покрытия, импрегнированные 8-оксихинолином и стеариновой кислотой и обработанные ПКЛ, то покрытие ГП-1ИД снижает плотность тока коррозии в 10 раз (табл. 4.5), а покрытие ГП-2СП – в 140 раз (табл. 4.9) относительно базового ПЭО-слоя. Из композиционных покрытий, содержащих только ингибитор, КП-Д уменьшает I_c в 4 раза, а КП-СВЭ – в 18 раз (в сравнении с базовым ПЭО-покрытием). Полученные данные указывают на более высокую эффективность покрытий, пропитанных СК.

Экспериментальные данные изменения электродного потенциала (ОСР) во время выдержки образца в 0,9% растворе NaCl свидетельствуют об общей тенденции снижения значения данного параметра (рис. 4.57). Полученный результат обусловлен постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала. Тем не менее для ГП-2СП наблюдается наиболее равномерное снижение электродного потенциала, что указывает на более продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения (рис. 4.57).

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была оценена на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических PDP-испытаний в соответствии с уравнением (4.1). Для КП-СВЭ ЭИ составляла 94,5 %, для

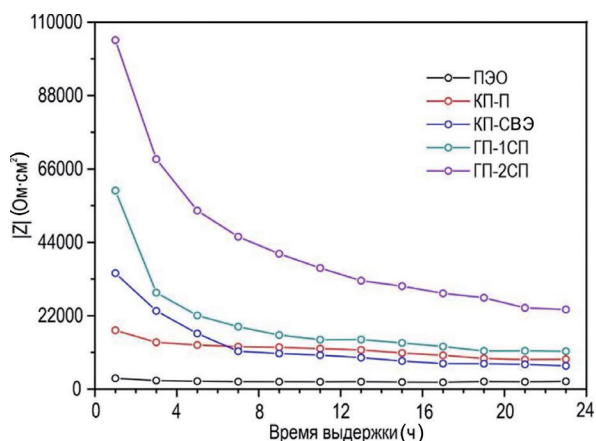


Рис. 4.56. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), от времени выдержки образца в 0,9% растворе NaCl

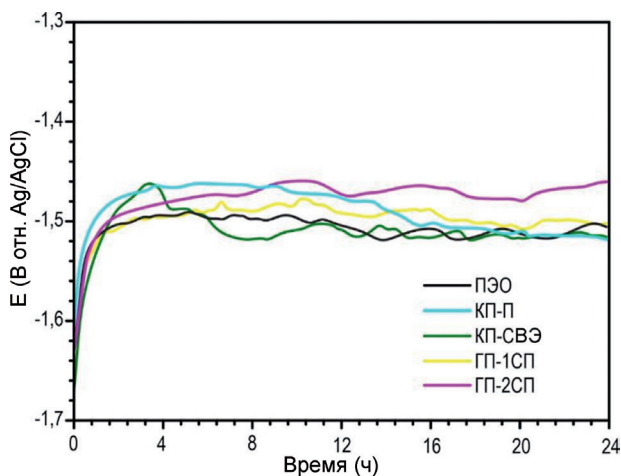


Рис. 4.57. Эволюция значений электродного потенциала исследуемых образцов с покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч

ГП-1СП – 93,4 %, а для ГП-2СП – 99,3 %. После проведения долговременных испытаний в течение 24 ч эффективность ингибитора изменялась незначительно: для КП-СВЭ она составила 80,6 %, для ГП-1СП – 88,6, а для ГП-2СП – 94,7 %. Это указывает на высокую продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 0,9% растворе хлорида натрия.

Локальные электрохимические измерения

Коррозионные свойства образцов на микро- и мезоуровне исследовали с применением локальных сканирующих электрохимических методов с помощью системы SVET/SIET фирмы Applicable Electronics (США). Как было сказано выше, методы сканирующего ионоселективного зонда (SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (SVET) позволяют фиксировать, соответственно, локальные изменения концентрации ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) и локальной плотности тока на границе раздела фаз твердое тело (электрод) / электролит. Полученные данные дают возможность оценить влияние микроструктуры и состава электрода на динамику развития процесса коррозионной деградации материала. В данном эксперименте съемка образцов осуществлялась квазиодновременно в среде minimum essential medium (MEM) при помощи методов SVET и SIET согласно методике, представленной в разделе 1.2.

SVET-измерения выполнялись с использованием платиново-иридиевого зонда со сферическим наконечником (диаметр 10 мкм), покрытым платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось x) и вертикальном (ось z) направлении. Результаты исследований интерпретировались с учетом направленной по вертикальной оси z -компоненты вибрации [361]. Калибровку SVET-зонда выполняли перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости MEM (2,5 мСм/см). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составляло 100 ± 5 мкм.

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

При исследовании на микроуровне коррозионного поведения образцов магниевого сплава с различными типами защитных покрытий использовались два режима съемки

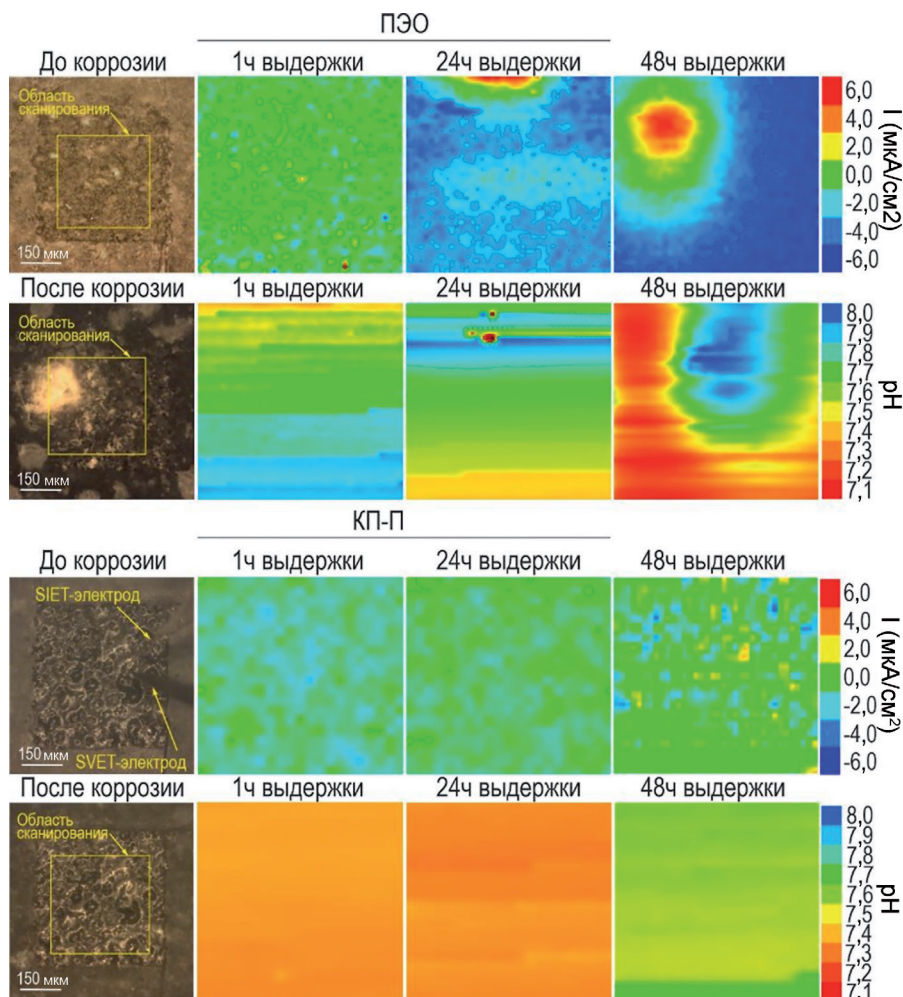


Рис. 4.58. Оптические изображения и карты распределения локальных значений плотности токов и pH на поверхности образцов с покрытиями ПЭО и КП-П, полученные в процессе выдержки в среде MEM

методами SVET/SIET: режим картирования в результате сканирования всей исследуемой поверхности образца и режим измерения локальных значений плотности тока и pH в фиксированной точке над образцом в области искусственно созданного дефекта. Режим картирования был использован для оценки эффективности проведения локальных электрохимических испытаний по новой методике (при съемке в точке дефекта).

Площадь сканирования для образцов с покрытиями ПЭО и КП-П без дефекта составила около $0,15 \text{ м}^2$. Остальная поверхность была изолирована пчелиным воском для повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования. Время сканирования образцов составило 48 ч, количество шагов в пределах одного сканирования 41×41 (в плоскости x и y соответственно).

В исследованиях участвовали также образцы с искусственно созданным поверхностным дефектом. Дефект формировали с использованием скретч-тестера Revetest Scratch

Tester с алмазным конусным индентором Роквелла (угол при вершине 120° , радиус скругления наконечника 200 мкм), с приложением постоянной нагрузки, равной 30 Н, до момента процарапывания покрытия до металла. Общая длина царапины составила 1 мм, при этом длина участка поверхности без покрытия не превышала 200 мкм.

Согласно экспериментальным данным, представленным в главе 3 и в нашей работе [361], среда MEM является подходящей для проведения экспериментов методами SVET/SIET, несмотря на возможное осаждение органических компонентов раствора на поверхности SVET-зонда, а также изменение свойств ионоселективной мембраны в SIET-микроэлектроде (за счет включения компонентов среды MEM в состав мембраны).

В режиме картирования поверхности были изучены сплавы магния с базовым ПЭО-слоем и КП-П для определения уровня антикоррозионной защиты образцов, достигаемого обработкой пористой части покрытия раствором поликапролактона. Оптические изображения области сканирования поверхности образцов с ПЭО и КП-П, а также карты изменения и распределение локальной плотности тока и значений pH представлены на рис. 4.58. Анализ экспериментальных данных указывает на различное протекание коррозионного процесса на поверхности данных образцов.

Для сплава с ПЭО-покрытием локальный pH среды MEM спустя 1 ч выдержки образца в среде повышается с 7,3 (начальный pH среды) до 7,9, что является следствием протекания традиционных для коррозии магния электрохимических реакций (анодной реакции растворения магния (2.4), основной катодной реакции выделения водорода из воды (2.46), второстепенной катодной реакции восстановления растворенного в воде кислорода (3.1), обобщенной реакции формирования продукта коррозии – гидроксида магния (2.21)), сопровождающихся подщелачиванием среды.

Тем не менее, в отличие от коррозии магниевых сплавов без покрытия в растворах NaCl, когда pH за несколько минут достигает значения 10,6, в данном случае значительного повышения локального pH не происходит. Это объясняется совокупностью факторов, включающих: присутствие защитного покрытия, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке сплава; особенность коррозии магния в среде MEM, когда за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ формируется магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит (3.12) и образующиеся по реакциям (2.46, 3.1) гидроксид-ионы расходуются на формирование данного кальций-фосфатного соединения [170,494]; буферность среды MEM.

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

Более значительная активация процесса коррозии на данном образце зафиксирована спустя 24 ч выдержки в среде MEM. Методом SVET была зарегистрирована локальная анодная зона (зона с положительными значениями плотности тока) в верхней части исследуемой области. Методом SIET в этой части образца было зафиксировано локальное повышение pH (синяя область) вокруг точечных участков с меньшим значением водородного показателя (красные участки), связанных с реакцией гидролиза (3.13). Данные участки, вероятнее всего, обусловлены пористой структурой ПЭО-покрытия, способствующей проникновению агрессивной среды к подложке материала, и являются следствием зарождения питтинга в защитном слое.

Через 48 ч выдержки образца в среде MEM формируется хорошо регистрируемая методом SVET анодная зона, в которой, по данным метода SIET, за счет интенсификации

параллельно протекающих реакций (2.4, 2.46, 3.1) повышается значение локального рН. Оптическое изображение поверхности образца после 48 ч выдержки подтверждает образование питтинга в области электрохимической активности, установленной методами SVET и SIET. Происходит нарушение механической целостности защитного слоя, вызывающее интенсификацию коррозионных процессов. Следует отметить, что базовое ПЭО-покрытие в данном случае выполняет функцию биodeградируемого и не должно полностью изолировать имплантат от внешней среды. Тем не менее дополнительная защита должна быть создана для контроля процесса деградации материала.

Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием (КП-П) за счет формирования дополнительного слоя ПКЛ интенсивная электрохимическая активность в течение эксперимента отсутствует. Это подтверждается низкими значениями локальной плотности тока и соответствием значения локального рН значению водородного показателя экспериментальной среды, а также отсутствием выраженных анодных и катодных зон в пределах исследуемой поверхности. Максимальные значения плотности тока в анодной зоне снижаются с 6 (для образца с базовым ПЭО-слоем) до 0,6 мкА/см², величина локального рН не превышает 7,4 в процессе 48 ч выдержки образцов в среде MEM. На оптическом изображении исследуемой области после завершения эксперимента не обнаруживаются видимых изменений на поверхности материала, являющихся следствием коррозионной деградации. Внешний вид покрытия практически не отличается от начального – до выдержки образца, что в совокупности с данными низкой электрохимической активности указывает на высокие барьерные свойства сформированного защитного слоя.

Учитывая слишком большую длительность проведения эксперимента – 48 ч (определенную по факту разрушения базового ПЭО-покрытия) и практическое отсутствие коррозионного разрушения материала на образцах с КП-П, на образцах с покрытиями (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП, ГП-2СП) на поверхности был сформирован искусственный дефект – для ускорения процесса коррозии и определения влияния ингибитора, входящего в состав поверхностного слоя. Такой эксперимент позволяет наиболее детально установить защитные свойства исследуемых покрытий, в особенности эффект самозалечивания.

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

максимально приблизиться к поверхности сплава и получить более реальную картину коррозионной деградации образца. Следует отметить, что подобная методика съемки электрохимических характеристик материала в точке локальными сканирующими методами SVET/SIET не встречалась нам в литературе по теме исследования и представлена в данной работе впервые.

Оптические изображения участков сканирования в точке поверхности и соответствующие статистически обработанные экспериментальные данные по изменению значений локальной плотности тока и локального pH в области искусственно созданного в покрытии дефекта в течение 24 ч выдержки в среде MEM образцов с различными типами защитного слоя, приведены на рисунках 4.59, 4.60.

Результаты изучения локальной коррозии образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (ПЭО) выявляют его низкую электрохимическую активность в первые 12 ч выдержки. Этот эффект на начальном этапе взаимодействия сплава с коррозионной средой обусловлен формированием оксидно-гидроксидной пленки магния в пределах сформированного дефекта. Дальнейшая выдержка вызывает образование кальций-фосфатного слоя продуктов коррозии, осаждение органических компонентов MEM и продуктов разрушения ПЭО-покрытия. Слой продуктов коррозии временно снижает электрохимическую активность материала, а затем этот слой разрушается, и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается существенным снижением величины pH в первые 5 ч выдержки образца (реакция 3.12) и резким и существенным повышением величины плотности локального тока (I) и значений локального pH с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рис. 4.59, 4.60).

Активность образца с КП-П характеризуется более ранним повышением значений I и менее выраженным снижением величины водородного показателя на начальном (первые 15 ч) этапе выдержки в MEM (рис. 4.59, 4.60). Несмотря на импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой, препятствующей разрушению оксидной кальций-фосфатной пленки на ранних этапах проведения испытаний, при формировании дефекта на поверхности такого защитного слоя наблюдается коррозионная картина, близкая к тенденции протекания процессов в случае выдержки образца с базовым ПЭО-слоем. Это объясняется тем, что защитные свойства области дефекта в покрытии КП-П (как и в случае образца с базовым ПЭО-слоем) ограничиваются формированием пленки оксида/гидроксида магния, малостабильной и быстро разрушающейся, и более коррозионно-устойчивого слоя гидроксипатитоподобных продуктов. Тем не менее, различие в кинетике развития процесса коррозии для образцов с ПЭО и КП-П обусловлено гетерогенностью структуры магниевых сплавов, неоднородным распределением локальных катодных и анодных участков на поверхности. Исходя из данных на рисунках 4.59, 4.60, после 5 ч пребывания образца в растворе наблюдается частичная деградация поверхностной пленки, что ведет к последующей активации эмиссии ионов магния (из подложки в раствор), разрушению близлежащего ПЭО-слоя и высвобождению дополнительных ионов кальция и фосфора (входящих в состав покрытия). Увеличение концентрации данных ионов в растворе способствует более быстрому формированию слоя Са-Р-продуктов коррозии, снижающего электрохимическую активность материала в точке проведения эксперимента. Отметим, что на графике изменения локальной плотности тока в диапазоне 5–15 ч наблюдается волнообразная тенденция изменения данного параметра, сопровождающаяся небольшим снижением локального pH в этом временном отрезке, что подтверждает реализацию процесса формирования защитного слоя, содержащего магний/карбонат-замещенный гидроксипатит (реакция 3.12).

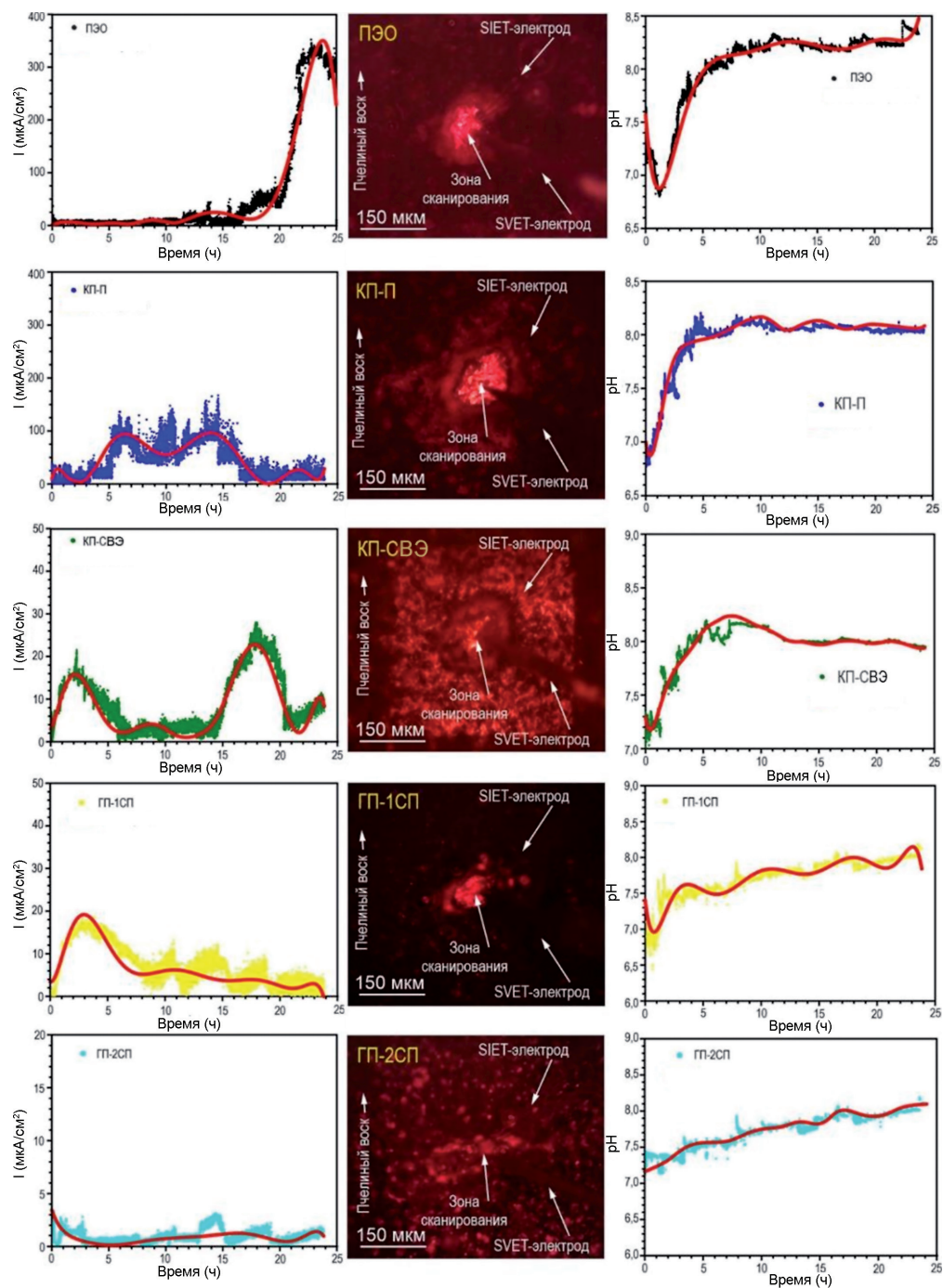


Рис. 4.59. Оптические изображения исследуемой области (полученные в первый час проведения эксперимента) и графики изменения локальных значений плотности тока и pH в процессе выдержки образцов с искусственно созданным дефектом в среде MEM в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью). Сплошная линия без осцилляций – линия тренда

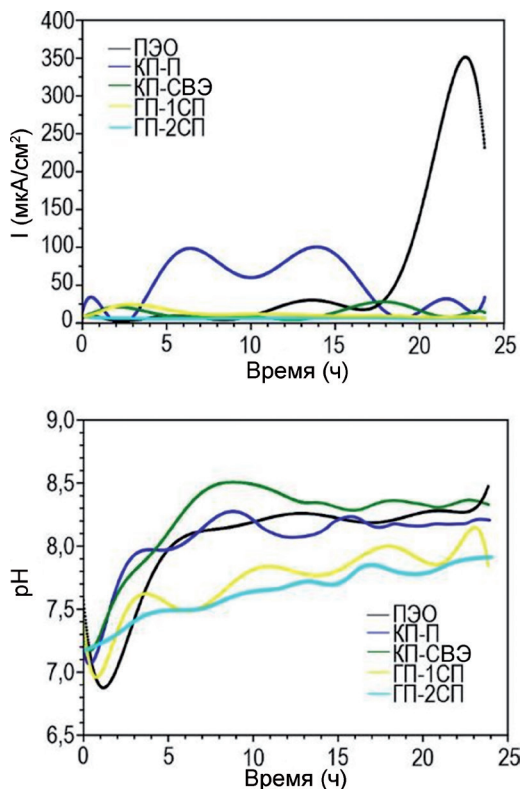


Рис. 4.60. Линии тренда, отражающие динамику изменения локальных значений плотности тока и pH для исследуемых образцов в процессе выдержки в растворе MEM

ческой импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде MEM: уровень защитных свойств сформированных поверхностных слоев согласуется с локальным коррозионным поведением, установленным методами SVET и SIET на микроуровне.

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

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

Образцы с введенным в состав покрытий ингибитором коррозии обнаруживают существенное повышение коррозионной стойкости. Так, для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП величина плотности локального тока в области дефекта поверхности не превышает, соответственно, 29 и 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, что существенно меньше максимальных значений данного параметра для образцов с ПЭО (350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) и КП-П (170 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (рис. 4.59). Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых поверхностных слоев характеризуется образец с ГП-2СП (рис. 4.59, 4.60). Это подтверждается низким значением максимальной локальной плотности тока (не выше 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) и наиболее стабильным значением pH, увеличивающимся равномерно по мере выдержки образца в среде MEM. Следует также отметить, что динамика изменения значений I и pH описывается волнообразной линией тренда, характеризующей стадии их последовательного роста и снижения. Это свидетельство проявления сформированными ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Экспериментальные данные подтверждены результатами исследования образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде MEM: уровень защитных свойств сформированных поверхностных слоев согласуется с локальным коррозионным поведением, установленным методами SVET и SIET на микроуровне.

go, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно (MD-System) [788].

СЭМ-анализ поперечных шлифов показал, что в результате обработки образцов методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности материала сформировано прочное керамикоподобное покрытие с развитой морфологией поверхности (рис. 4.61). Исходя из данных энергодисперсионного анализа, состав ПЭО-слоя характеризуется наличием соединений кальция, фосфора, магния и кислорода, являющихся биологически значимыми микроэлементами. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4.47), этими соединениями являются оксид магния MgO , силикат натрия-кальция Na_2MgSiO_3 , а также кальций-фосфатные соединения, включающие гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

СЭМ-ЭДС-анализ образцов до и после 7 сут выдержки указывает на более интенсивное протекание коррозионного процесса для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рис. 4.61) и покрытием, импрегнированным стеариновой кислотой в водно-этанольном растворе (КП-СВЭ, рис. 4.62А). Для данных образцов наблюдается частичная деградация поверхностного слоя вследствие длительного пребывания образцов в среде МЕМ. Для образцов же, обработанных поликапролактоном (КП-П, ГП-1СП, ГП-2СП), деструкция защитного слоя не была зафиксирована (рис. 4.62 Б–Г). Морфология и интенсивность распределения элементов для данных образцов остается на уровне близком к первоначальному – до выдержки в агрессивной среде. Исходя из этого, можно сделать вывод о высокой заполняемости пор поверхностного слоя полимерным компонентом, который служит дополнительным барьерным слоем против внешнего воздействия хлоридсодержащей среды. Этот слой существенно снижает вероятность проникновения агрессивной разрушающей среды к материалу подложки и, как следствие, замедляет скорость коррозионной деградации. На рис. 4.62 В, Г можно видеть, что в результате импрегнации пористой части ПЭО-слоя полимером ингибитор коррозии надежно удерживается в порах и, в отличие от образца

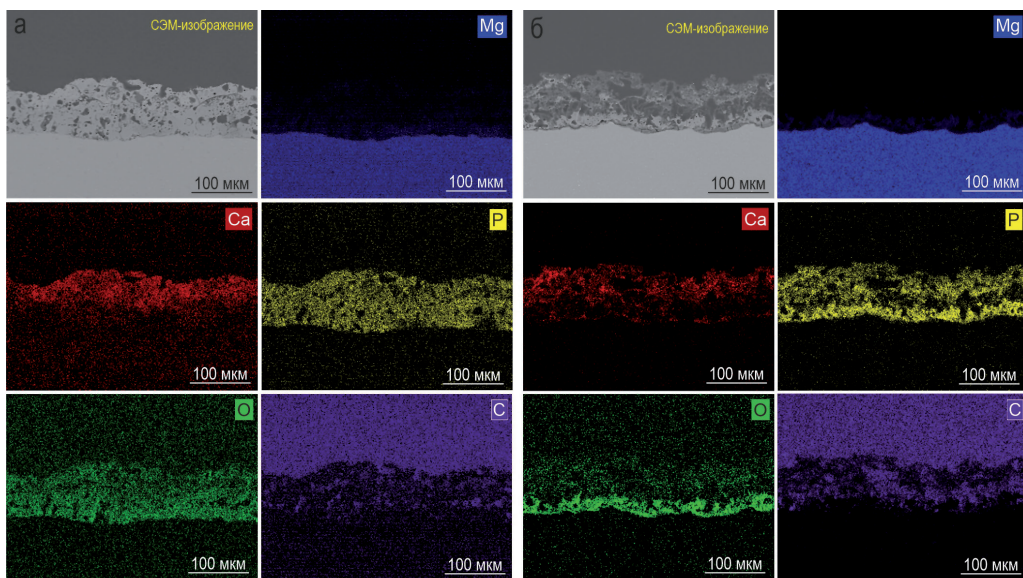
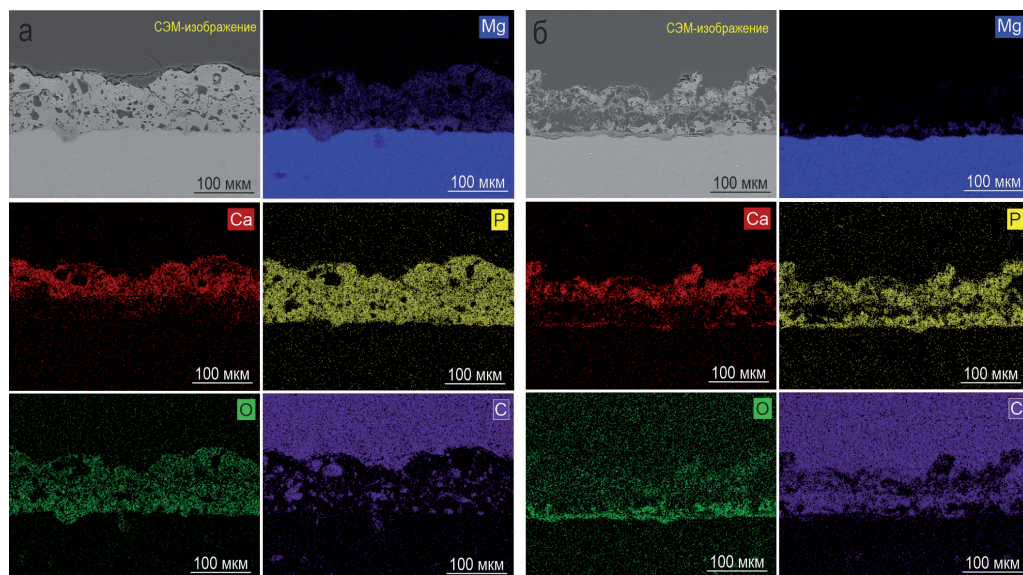


Рис. 4.61. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием до (слева) и после 7 сут выдержки в среде МЕМ

А КП-СВЭ



Б КП-П

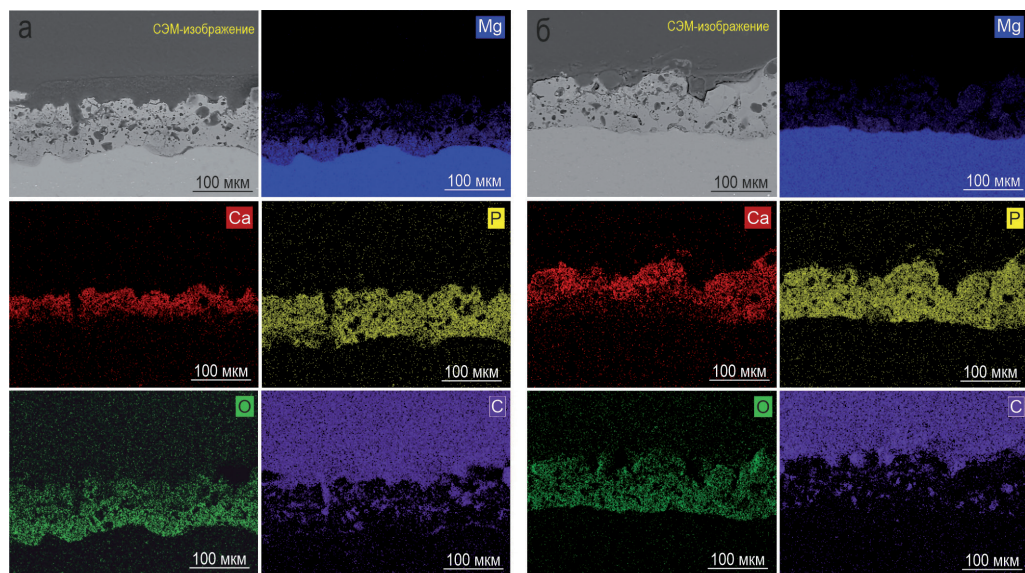
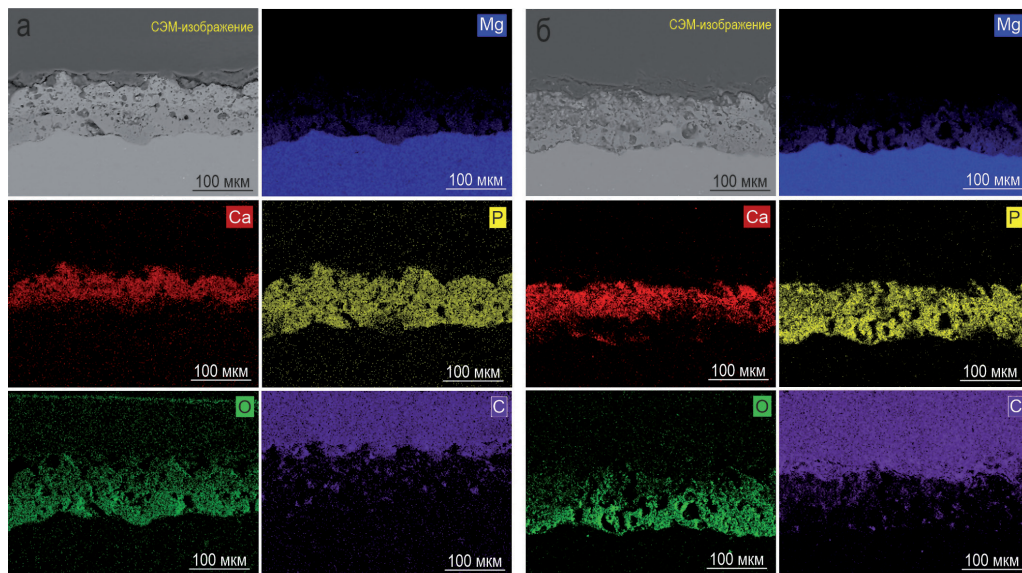


Рис. 4.62 (А, Б). СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

В ГП-1СП



Г ГП-2СП

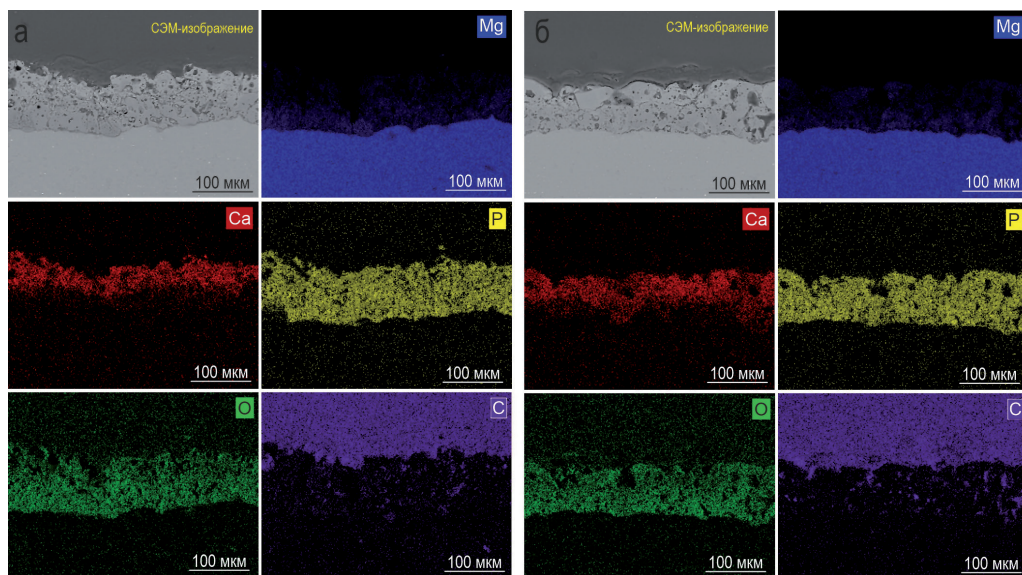


Рис. 4.62 (В, Г). СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

КП-СВЭ, начинает высвобождаться только после разрушения слоя ПКЛ и оксидной матрицы. Такая комплексная обработка, согласно данным традиционных электрохимических и локальных сканирующих электрохимических методов, приводит к повышению уровня защитных свойств сплава, а также обеспечивает более продолжительное активное подавление коррозионного процесса.

Скорость коррозионной деградации магниевого сплава с покрытием определяли гравиметрическим методом путем погружения опытных образцов (4 шт. общей площадью 28 см²) в раствор (500 мл) МЕМ с последующей выдержкой в течение 7 сут при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Потеря массы на единицу площади поверхности вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п.2.1.1) (см. [789]).

Согласно анализу экспериментальных данных, после 7 сут выдержки образцов в среде МЕМ наиболее существенная потеря массы наблюдалась для образцов КП-П и КП-СВЭ, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДС-анализа. Для сплавов магния с КП-П она составила $5,30 \pm 0,40$ % от первоначальной, для КП-СВЭ – $6,70 \pm 0,30$, а для образцов с ПЭО-покрытием (для сравнения) – $8,43 \pm 0,60$ %. Гибридные покрытия, полученные комбинированием вышеуказанных способов обработки ПЭО-слоем раствором поликапролактона и стеариновой кислоты, особенно ГП-2СП, демонстрируют существенно большую антикоррозионную устойчивость и более высокую стабильность и целостность защитного слоя (рис. 4.62 В, Г). Это подтверждается как результатами СЭМ–ЭДС-анализа исследуемых поверхностных слоев, так и полученными расчетными данными гравиметрических испытаний. Потеря массы для ГП-1СП составляет $1,96 \pm 0,60$ %, что более чем в 4 раза ниже данного параметра для ПЭО-покрытия и более чем в 2 и 3 раза ниже потери массы для образцов с КП-П и КП-СВЭ соответственно. А для покрытия ГП-2СП этот параметр равен $1,46 \pm 0,40$ %, т.е. в 1,3 раза меньше, чем для ГП-1СП, и более чем в 5 раз меньше, чем для ПЭО-покрытия.

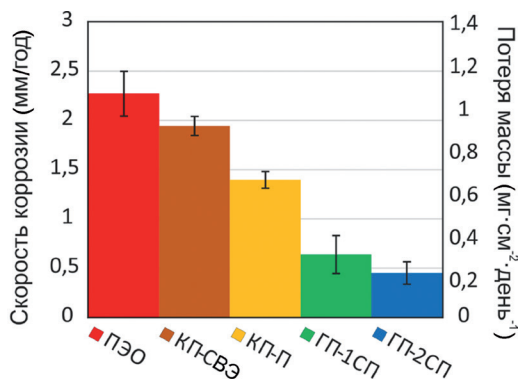
В результате пересчета потери массы образца на единицу площади поверхности вследствие выдержки его в среде МЕМ в течение 7 сут была определена скорость деградации образцов. На диаграмме рис. 4.63 приведены значения скорости деградации в мг·см⁻²·день⁻¹, а также, учитывая рекомендации [146], – в мм/год. Анализ экспериментальных результатов наглядно демонстрирует снижение скорости деградации в линейке образцов (мг·см⁻²·день⁻¹ / мм/год):

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

Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает покрытие, импрегнированное ингибитором и полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). В результате формирования гибридного покрытия ГП-2СП происходит снижение скорости коррозионной деградации в 5 раз в сравнении с образцом с базовым ПЭО-слоем на поверхности. В результате проведенных исследований установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биodeградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала.

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

Рис. 4.63. Диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы для образцов с исследуемыми типами покрытий



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

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов системы Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа с целью снижения интенсивности, повышения равномерности коррозионной деградации материала и возможности его пролонгированного последующего практического использования в сфере имплантационной хирургии. В процессе этих исследований были получены следующие результаты.

С использованием СЭМ–ЭДС анализа, оптической микроскопии, РФА–РФЭС, конфокальной рамановской микроспектроскопии и электрохимических методов анализа установлена взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий на магниевых сплавах с составом электролитов и режимами плазменного электролитического оксидирования.

Разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов ингибиторсодержащего защитного покрытия с функцией самовосстановления при повреждении и эксплуатации в коррозионно-активной среде. С помощью метода SVET установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина (3 г/л), ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия среды (0,05 М раствор NaCl) увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (происходит снижение плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см²) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET определен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия.

Методами EIS и PDP установлено существенное повышение коррозионных свойств покрытий, сформированных методом ПЭО в двух различных электролитах с последую-

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

Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей материал от разрушения даже в случае механического повреждения или деградации композиционного слоя в агрессивной среде. Подобраны электролитические системы и режимы для проведения процесса ПЭО с целью формирования антикоррозионных биологически активных покрытий на магниевых сплавах. Отработаны способы импрегнирования пористой части поверхностного слоя ПЭО-покрытия ингибитором (на примере 8-оксихинолина) и способы запечатывания пор, содержащих ингибитор, полимерными материалами (на примере ультрадисперсного политетрафторэтилена, поливинилиденфторида и поликапролактона). Импрегнирование ПЭО-слоя 8-оксихинолином приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве Mg, что увеличивает потенциал применения данного материала в ортопедии за счет снижения частоты инфекций, связанных с имплантатами.

Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность 8HQ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %.

На примере стеариновой кислоты (СК) подобран и оптимизирован способ импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибитором с целью обеспечения снижения электрохимической активности обрабатываемого материала. Определен оптимальный тип растворителя (смесь этилового спирта и деионизированной воды в соотношении 1 : 1). Установлено, что импрегнирование ПЭО-покрытия стеариновой кислотой снижает плотность тока коррозии образцов I_c в 18 раз в сравнении с ПЭО-покрытием без СК.

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

Электрохимические испытания в условиях *in vitro* в физиологическом растворе, по ионному составу наиболее близком плазме человеческой крови (на примере 0,9% раствора хлорида натрия и среды для культивирования клеток – MEM) показали наилучшие защитные свойства гибридных покрытий, полученных двухступенчатым нанесением ингибитора и полимера (ГП-2СП).

Локальными сканирующими электрохимическими методами показано преимущество защитных свойств композиционного покрытия с поликапролактоном (на поверхности не было зафиксировано протекания интенсивных электрохимических процессов в течение 48 ч выдержки в среде MEM), в сравнении с базовым ПЭО-слоем (активация коррозионных разрушений наблюдалась после 1 ч эксперимента).

Описан на микроуровне с использованием методов SVET и SIET механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии – в области

искусственно созданного дефекта, в точке непосредственно над поверхностью образца без покрытия.

Установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биodeградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала. Скорость коррозионной деградации для гибридных покрытий, содержащих ингибитор коррозии и полимерный материал, была в 5 раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. Показана более высокая продолжительность эффекта самозалечивания для образца с двухслойным гибридным покрытием с последовательным нанесением слоев по сравнению с образцом, обработанным ингибитором и полимером в одну стадию. Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 99,3–94,7 %.

Установлено, что покрытия, сформированные методом ПЭО на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам (Mg–Mn–Ce и Mg–Ca), создают равный уровень антикоррозионной защиты.

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