

## Глава 5

# Влияние структурной гетерогенности на коррозионное поведение алюминиевых сплавов и их сварных соединений

### Сварные соединения и их применение в промышленности

Алюминиевые сплавы используются в промышленности в качестве элементов конструкций, инженерных сооружений. Особенно широкое распространение они получили в автомобиле- и самолетостроении (рис. 5.1).

Преимущество алюминиевых сплавов, в сравнении со сплавами на основе железа, заключается в их низком удельном весе, высокой электро- и теплопроводности. Однако наличие интерметаллидов и вторичных фаз с различным потенциалом коррозии в алюминиевых сплавах приводит к формированию микрогальванопар, что активизирует локальную коррозию и ускоряет разрушение материала [1–4]. Поэтому в настоящее время интенсивно изучают коррозионную активность интерметаллических фаз на основе алюминия [792–795]. В работе [35] с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующего зонда Кельвина (SKP) и метода сканирующего вибрирующего электрода изучалось общее и локальное электрохимическое поведение четырех алюминиевых спла-

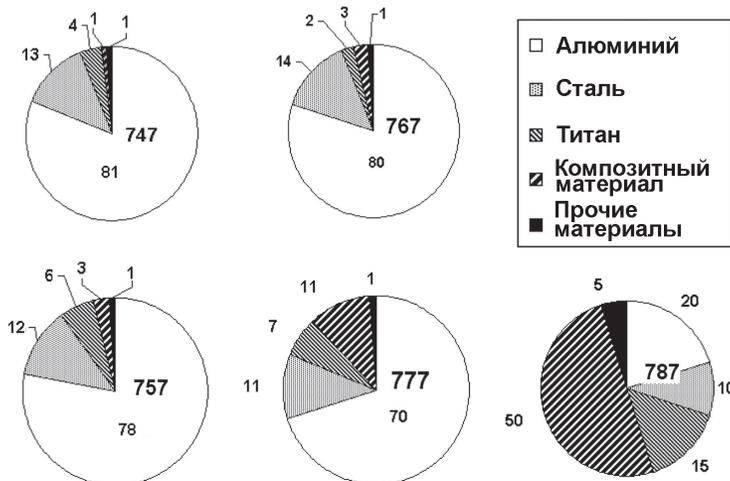


Рис. 5.1. Доля различных материалов (в %), используемых в самолетах Boeing [790]. 747, 767, 757, 777, 787 – типы самолетов. Оценки основаны на работе [791]

вов (AA2524-T3, AA2198-T851, AA7050-T7451 и AA7081-T73511), используемых при изготовлении самолетов (рис. 5.2).

В настоящее время в аэрокосмической промышленности необходимой мерой для повышения топливной экономичности является снижение веса конструкций. Это может быть реализовано с использованием сварных соединений в изделиях [796]. Однако коррозионное поведение алюминиевых сплавов усложняется после процесса сварки, если учитывать многовариантность сопровождающих его изменений микроструктуры сварного соединения (рис. 5.3) [790,797,798].

Сварка вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа (tungsten inert gas welding, TIG) является одним из наиболее популярных видов сварки, используемых в аэрокосмической промышленности. Он обладает такими преимуществами, как стабильность горения дуги, хорошее формирование сварного шва, исключающее загрязнение материала в процессе сварки [800–802]. На сегодняшний день ведутся работы по оптимизации процесса сварки методом TIG с целью повышения коррозионной устойчивости свариваемого материала и улучшения его микроструктуры. Предложен [803] особый способ TIG-сварки постоянным током прямой полярности сплава алюминия 2219, заключающийся в нанесении активного вещества на зону сварного шва. В [802] проведены испытания на трещиностойкость (crack tip opening displacement test method) методом критического раскрытия трещины для изучения влияния термической обработки на микроструктуру материала сварного шва сплава AA2219 после TIG-сварки с различной полярностью. Авторы работы [804] с применением двухпроходной дуговой TIG-сварки алюминиевых сплавов 2219-T87 исследовали влияние легирующих элементов и примесей, размера зерен и распределения температуры в образце при сварке на параметры размягчения материала в зонах FZ (fusion zone, зона плавления) и HAZ (heat affected zone, зона термического влияния), а также провели корреляцию между механическими свойствами и микроструктурой полученных

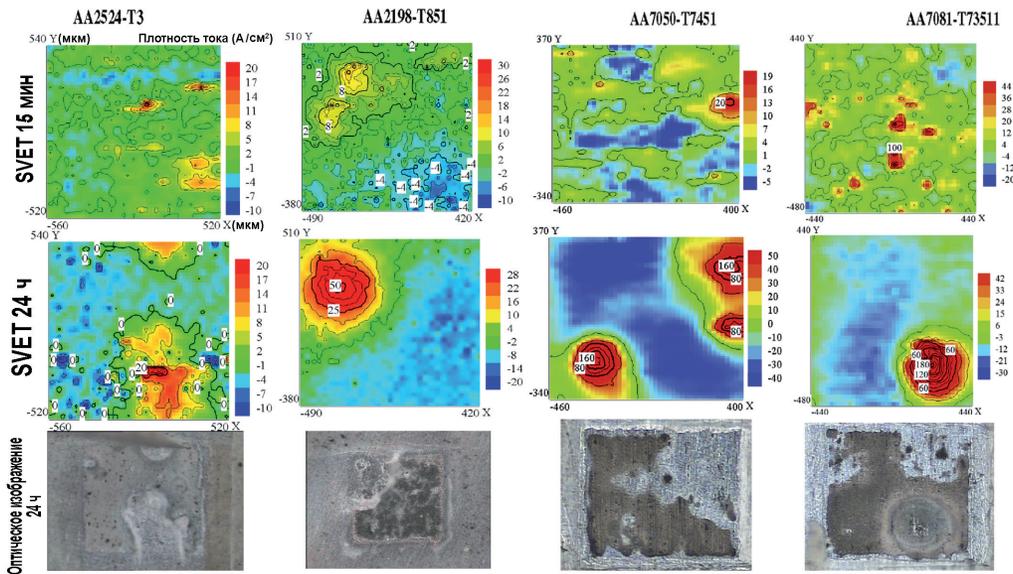


Рис. 5.2. Диаграммы распределения плотности тока, полученные методом SVET, при сканировании поверхности алюминиевых сплавов на начальный момент (15 мин) и спустя 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl, а также оптические изображения исследуемой области спустя 24 ч [35]

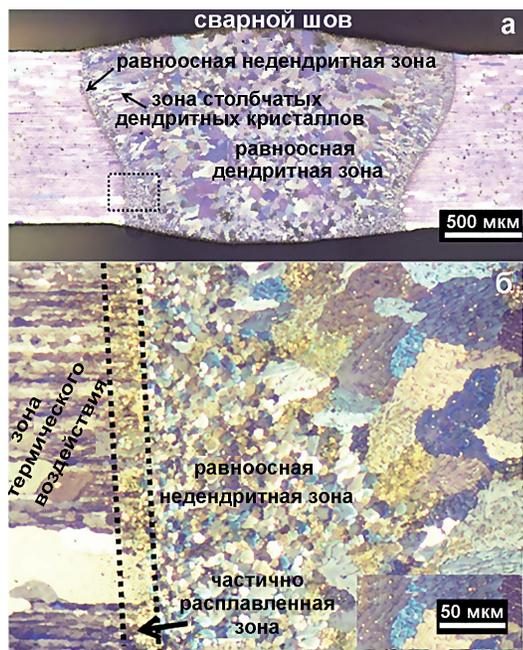


Рис. 5.3. Оптическое изображение поперечного сечения сваренного лазером сплава 2A97-T3 (система Al-Cu-Li) после анодного травления реагентом Баркера: (а) общий вид; (б) область, отмеченная на рисунке (а), при большем увеличении [799]

сварных соединений. В работе [801] авторы использовали результаты численного моделирования в совокупности с экспериментальными данными для изучения установленного ими ранее несоответствия измеренных механических характеристик соединений, полученных TIG-сваркой на алюминиевом сплаве 2219, известным в литературе значениям [805,806]. В [800] была исследована микроструктура сварных швов из чистого алюминия, изготовленных в ультразвуковом поле с использованием непрерывной и точечной TIG-сварки, и установлено, что применяемый ультразвук может уменьшать размер зерна сварного шва. Однако причины зарождения и распространения интенсивной локальной коррозии в TIG-соединениях алюминиевых сплавов детально не изучены.

В работе [797] авторы исследовали с помощью метода дифракции отраженных электронов, сканирующей электронной микроскопии, традиционных и локальных электрохимических методов влияние распределения интерметаллических частиц на электрохимическое поведение образцов из сплава AA2024-T3, сваренных трением с перемешиванием (friction stir welding, FSW). Установлено, что при такой сварке гетерогенное распределение и фрагментация крупных интерметаллидов инициируют локальную коррозию в зоне термомеханического влияния [797]. Исследование коррозионного поведения соединений сплава 2050-T3 системы Al-Cu-Li, полученных методом FSW, в 1 М растворе NaCl показало эффективность проведения термической обработки после сварки для снижения коррозионной активности материала [807]. В другой работе [808] установлено, что ядро сварной точки шва того же сплава подвержено межкристаллитной и внутрикристаллитной коррозии, обусловленной неоднородностью структуры материала. Очевидно, что для выявления причины высокой электрохимической активности полученных методом TIG сварных соединений алюминиевых сплавов следует изучить коррозионные свойства материала в сочетании с проведением детального микроструктурного анализа.

Таким образом, электрохимические свойства области шва сварного соединения вызывают интерес с точки зрения вероятности протекания интенсивных локальных коррозионных

процессов на поверхности различных материалов, таких как магниевые и алюминиевые сплавы, оцинкованная сталь и др. [134,151,153,154,157,799,809–815] (рис. 5.4). При сварке в деталях сложной формы возникает шов, неоднородный по составу и структуре. Для установления в сварном соединении области активизации коррозии могут быть использованы методы локальные электрохимические методы. Понимание закономерностей развития коррозионного процесса способствует разработке надежных методов защиты сварного соединения сплава от разрушения, расширяющей области практического применения материала.

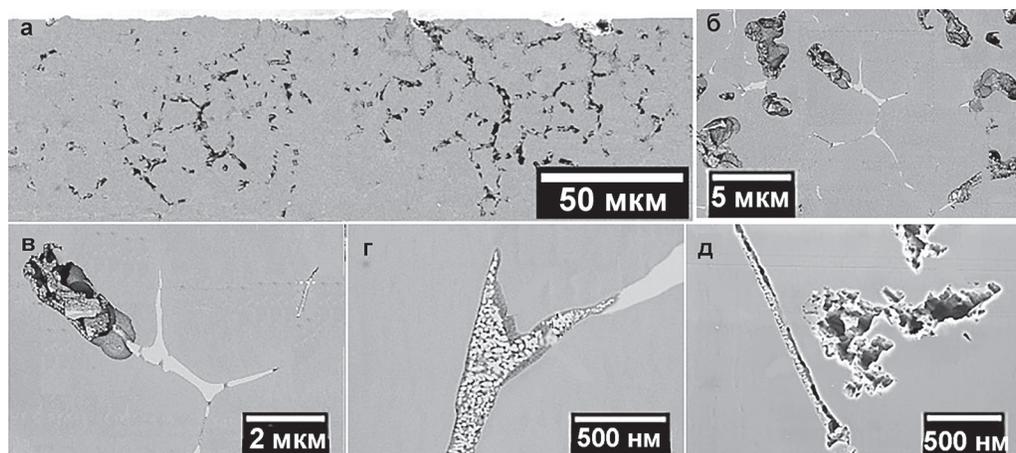


Рис. 5.4. СЭМ-микрофотографии поперечного сечения сварного шва сплава системы Al–Cu–Li в области инициации локальной коррозии после 22 ч выдержки образца в 3,5% растворе NaCl: (а) – общий вид области; (б)–(д) – области, полученные при разном увеличении [799]

### 5.1 Гетерогенность и коррозионная активность сварного соединения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Sc: SVET и SIET исследования

В данной главе система Al–Mg–Sc представлена деформируемым сплавом алюминия 1579, который относится к свариваемым материалам, не упрочняемым в результате термического воздействия. Добавление в этот сплав редкоземельных легирующих элементов обеспечивает повышение механических свойств за счет эффекта структурного упрочнения и образования нерастворимых мелкодисперсных фаз с Al. Данный сплав может быть применен в машиностроении, судостроении, авиационной технике, при конструировании изделий ракетно-космической техники [816]. Использование сварных конструкций способствует существенному повышению весовой эффективности изделия (до 15 %) в сравнении с традиционным клепаным материалом, что в сочетании с применением сплавов низкой плотности позволяет добиться значительного снижения массы отдельных элементов [817].

Анализ коррозионного поведения сплава алюминия 1579 со сварным соединением в хлоридсодержащей среде проведен с использованием локальных сканирующих электрохимических методов.

В качестве образцов в работе использован сплав алюминия 1579 (система Al–Mg–Sc [818]) со сварным соединением. Состав образцов (в масс.%) установлен методом

оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-MF Plus, Shimadzu, Япония): Al – 90,95; Mg – 6,78; Sc – 0,13; Zn – 0,62; Si – 0,51; Mn – 0,30; Cr – 0,17; Fe – 0,15; Cu – 0,14; Zr – 0,13; Ni – 0,10; Ti – 0,02.

Для стандартизации поверхности образцы были предварительно подготовлены согласно методике, представленной в разделе 2.1.6.

Сварное соединение выполнено во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов с помощью сварки вольфрамовым электродом в инертном газе (атмосфера аргона) (методом TIG) двух пластин из алюминиевого сплава 1579 толщиной 2 мм [137]. Пластины из алюминиевого сплава 1579 были соединены встык друг с другом. В качестве присадочного материала (наполнителя) использовалась проволока из алюминиевого сплава 1579 диаметром 1,0 мм. Защитным газом служил аргон высокой чистоты (99,999%). Скорость потока газа составляла  $(41 \pm 2)$  л/мин. Межпроходная температура в диапазоне 55–75 °С, сила тока 170 А. Сварка проводилась в соответствии с ГОСТ 14806-80. Оценка качества сварного шва проведена в соответствии с ISO 15614-2:2005\* (см. [819]).

### ***5.1.1 Особенности развития коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl***

В данной части главы представлена детальная характеристика коррозионного поведения и установлен механизм коррозионного разрушения сплава 1579, включая область сварного шва, с помощью методов SVET (метод сканирующего вибрирующего электрода) и SIET (метод сканирующего ионоселективного электрода).

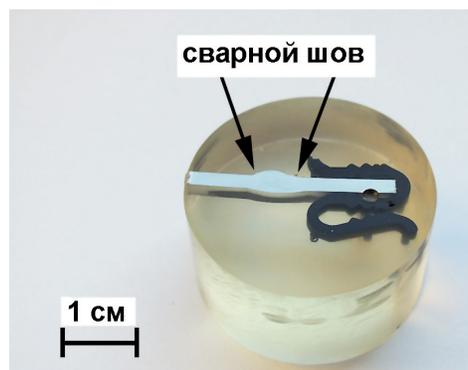
Особенности коррозии алюминиевого сплава 1579 исследованы также в процессе выдержки образцов в агрессивной среде путем количественного анализа растворенных в результате коррозии легирующих элементов с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофазового анализа продуктов коррозии. Проанализированы количественные параметры, полученные с помощью локальных электрохимических методов. Ранее нами исследовались электрохимические и антикоррозионные свойства алюминиевого сплава со сварным соединением [137,820].

Для изучения процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава алюминия 1579 использовали систему SVET/SIET фирмы Applicable Electronics. H<sup>+</sup>-селективный микроэлектрод был откалиброван с помощью тестовых растворов с фиксируемым значением pH в соответствии с уравнением Нернста. Угол наклона электродной функции составил  $(57,0 \pm 0,6)$  мВ/pH. Подробное описание методики SVET/SIET-измерений представлено в разделе 1.2.

Поперечный шлиф сварного соединения сплава алюминия для SVET/SIET-измерений (рис. 5.5) изготовили с использованием оборудования Tegamin 25. Образец залили акриловой смолой ViaFix под углом 90° к поверхности. Исследуемую область алюминиевого сплава ограничили воском, ее площадь не превышала 6 мм<sup>2</sup>. Во избежание изоляции области сварного шва сплава алюминия зона образца без воска была слегка больше области сканирования (так как граница сварного шва была практически неразличима перед началом коррозионного процесса). Значения локальных pH и плотности тока были определены при заданном количестве шагов сканирующих зондов по оси абсцисс и ординат: 31 × 31. Все образцы исследовали в 0,5 М растворе NaCl при потенциале разомкнутой цепи.

\* ISO 15614-2:2005. Specification and qualification of welding procedures for metallic materials – Welding procedure test. Pt 2: Arc welding of aluminium and its alloys. Intern. Organization for Standardization, 2005. 29 p.

Рис. 5.5. Фотография поперечного шлифа сварного соединения пластин из сплава алюминия 1579. Образец сделан для измерений методами SVET/SIET



Развитие коррозионного процесса на поверхности области шва сварного соединения сплава Al 1579 исследовали в течение 8,5 и 90 ч выдержки образца в коррозионно-активной среде. Так как проводимость электролита очень важна при проведении измерений методом SVET, уровень и концентрацию электролита поддерживали в течение всего эксперимента посредством периодической (каждые 4 ч) замены части старого электролита новым.

С целью лучшего понимания взаимосвязи электрохимических процессов, протекающих на поверхности изучаемого материала, с составом сплава было изучено распределение элементов на поверхности алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва, методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой X-MaxN 80. Обнаружено однородное распределение элементов по всей линии сканирования, включая пластины и сварное соединение (рис. 5.6). На основании этих данных можно предположить возможность равномерного прохождения электрохимических процессов.

Оптическое изображение исследуемой методами SVET и SIET области сварного соединения сплава алюминия 1579 приведено на рис. 5.7.

Начало коррозионного процесса, по данным SVET- и SIET-измерений, зафиксировано спустя 30 мин выдержки образца (рис. 5.8, 1а, 1б). Произошло формирование анодной зоны (области с меньшим значением рН, красно-оранжевая зона) на границе шва сварного соединения (рис. 5.8, 1б). Невысокие значения рН в анодной области для алюминиевого сплава обусловлены реакцией растворения и гидролиза Al (5.1) [821]:

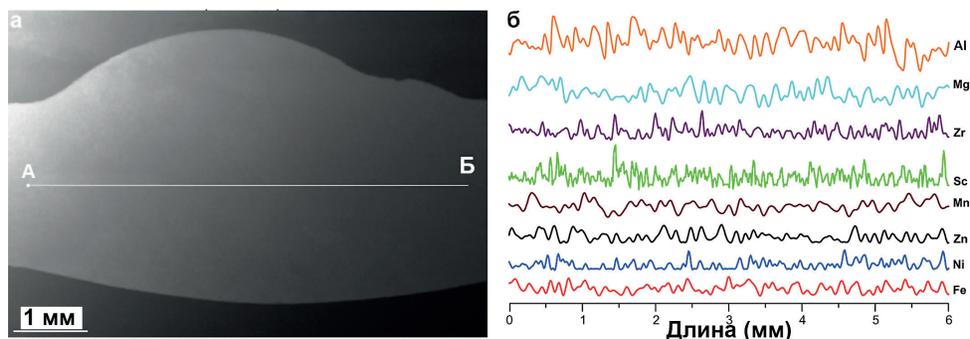


Рис. 5.6. СЭМ-изображение поперечного шлифа образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом (а) и распределение элементов по линии АВ согласно данным ЭДС (б)

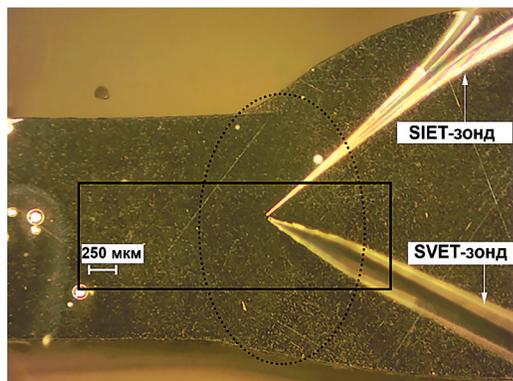
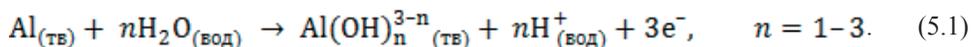


Рис. 5.7. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения экспериментов методами SVET и SIET. Зона сканирования обозначена рамкой, граница шва сплава алюминия – пунктирной линией овальной формы



Реакция гидролиза алюминия приводит к уменьшению значения локального pH в анодных участках, что делает среду внутри образующегося питтинга более агрессивной [811], и, как следствие, коррозионный процесс ускоряется. Данный эффект сопровождается также накоплением продуктов коррозии и приводит к возникновению внутреннего механического напряжения в исследуемом образце.

Развитие процесса коррозии представлено на SVET-картах (рис. 5.8, 1а–3а и 5.9, 1а–3а). SVET начал фиксировать анодную область (область с большим значением плотности тока, красно-оранжевая зона) спустя 1,5 ч выдержки образца (рис. 5.8, 2а). Процесс

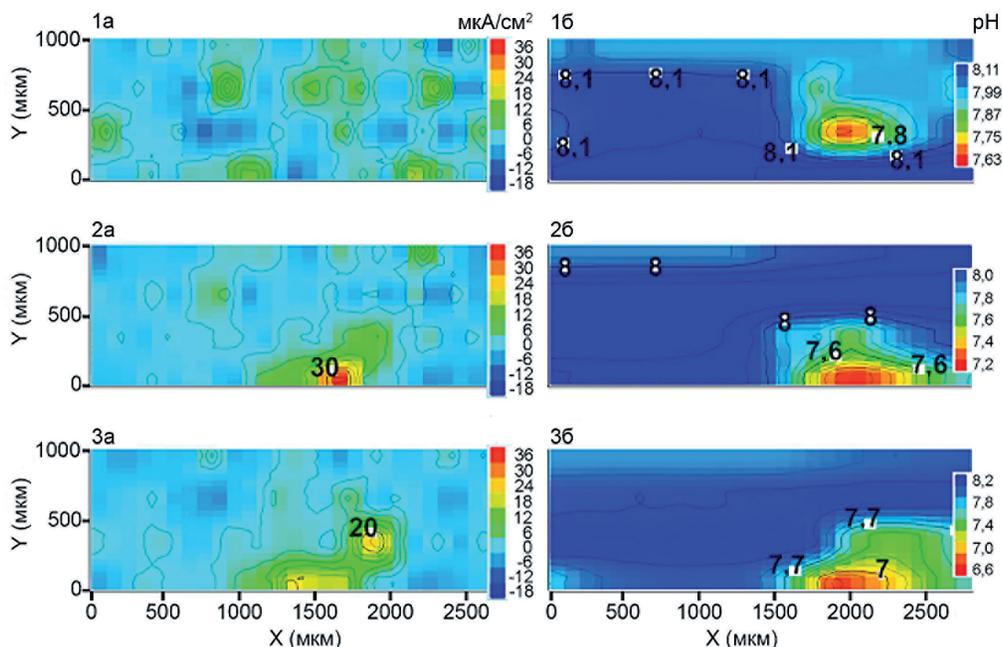


Рис. 5.8. Карты распределения плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 0,5 ч (1а, 1б), 1,5 (2а, 2б), 2,5 ч (3а, 3б) выдержки в 0,5 М NaCl. В ходе выдержки образца происходит образование анодной зоны в нижней части исследуемой области

коррозии начинается в нижней части исследуемой области и перемещается вдоль границы сварного шва в ходе выдержки образца от 1,5 до 7 ч (рис. 5.8, 2а, 3а; 5.9, 1а–3а).

Анализ данных SIET подтверждает тенденцию развития процесса коррозии, зафиксированную методом SVET. В ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается миграция анодной области к центру зоны исследования (рис. 5.8, 1б–3б; 5.9, 1б–3б). Следовательно, область сварного соединения подвергается коррозионному разрушению. Причина коррозионной активности шва обусловлена присутствием микродефектов в морфологической структуре, а также формированием микрогальванопар. В области сварного соединения присутствуют зоны с различным значением потенциала, что является главной причиной протекания коррозионного процесса. Высокие значения плотности тока, указанные на SVET-карте (рис. 5.8, 1а–3а; 5.9, 1а–3а), и меньшие значения pH, отмеченные на карте SIET (рис. 5.8, 1б–3б; 5.9, 1б–3б), подтверждают правильность сделанного вывода.

Интенсивный коррозионный процесс был зарегистрирован во внутренних областях сварного шва методами SVET и SIET спустя 8,5 ч выдержки образца (рис. 5.10). Значение плотности тока в анодной зоне достигает  $170 \text{ мкА/см}^2$ . Значение pH в анодной области уменьшается от 7,6 до 5,6 (рис. 5.8, 1б; 5.10) согласно реакции (5.1). Данный результат указывает на то, что на начальной стадии коррозионный процесс протекает на границе сварного соединения.

Данные, полученные методами SVET и SIET, хорошо согласуются с оптическим изображением области исследования (рис. 5.10). Анализ оптического изображения подтверждает развитие процесса коррозии вдоль сварного шва сплава 1579.

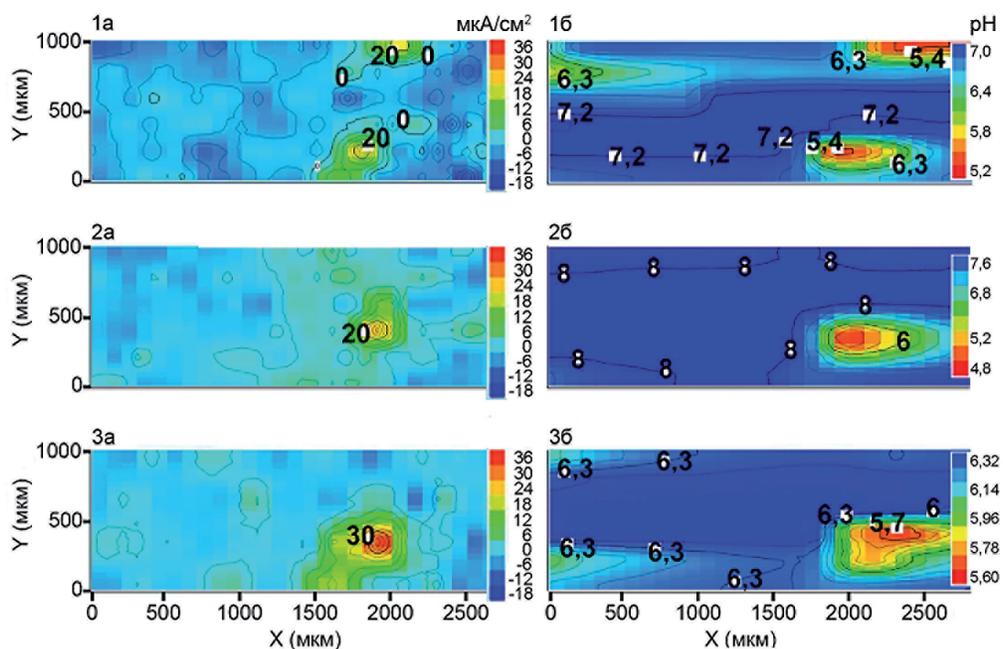


Рис. 5.9. Карты распределения плотности тока (а) и pH (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 4 ч (1а, 1б), 5,5 (2а, 2б), 7 ч (3а, 3б) выдержки в 0,5 М NaCl. В ходе выдержки образца происходит миграция анодной зоны от нижней части в центр исследуемой области (в объем материала)

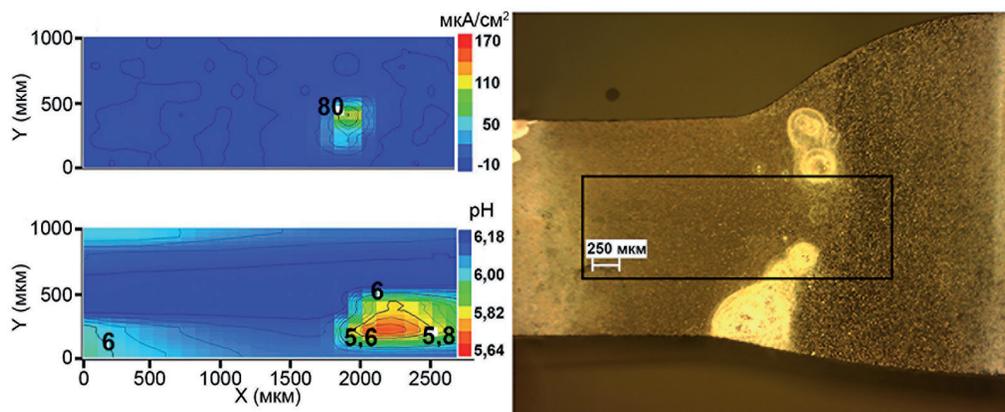


Рис. 5.10. Карты распределения плотности тока и pH по поверхности области сварного шва и фотография исследуемой области (выделена рамкой) сплава алюминия 1579 после 8,5 ч выдержки в 0,5 М NaCl. Анодная зона расположена в центре области. Развитие процесса коррозии происходит по границе сварного шва

Высокие значения pH в катодной зоне (зона с низким значением плотности тока, синяя область на рис. 5.8, 1б–3б) на начальной стадии выдержки образца обусловлены присутствием в составе алюминиевого сплава в качестве легирующего элемента 6,78 масс.% магния. Известно, что коррозия магния происходит с сильным подщелачиванием среды [132,170]. Поскольку Mg является очень активным металлом и растворяется в первую очередь, подщелачивание раствора наблюдается уже на начальной стадии развития процесса коррозии. Для подтверждения данного предположения алюминиевый сплав 1579, включая область сварного шва, выдерживали в 0,5 М растворе NaCl (начальный pH = 7,05) в течение 30 сут с ежедневным измерением pH раствора. Размер образца составлял 25 × 25 × 1,8 мм, объем используемого раствора – 25 мл. Электролит был без доступа воздуха, что исключало сорбцию побочных веществ. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.11.

Первое измерение pH раствора с алюминиевым сплавом было сделано спустя 15 мин выдержки образца, данный параметр изменился от 7,05 до 7,17. В течение первых 8 сут было зафиксировано резкое увеличение pH раствора от 7,05 до 9,52, а затем, с 9 по 22 день выдержки образца, pH уменьшился до 8,83 – за счет интенсификации реакции (5.1) – и в

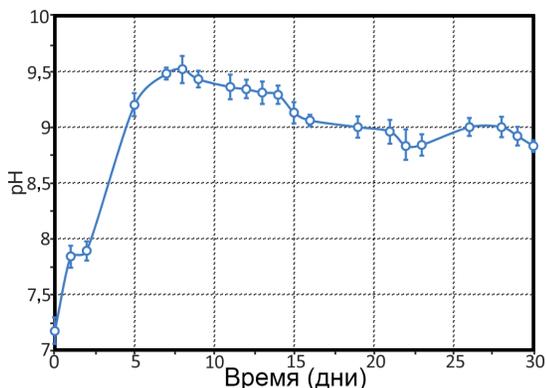


Рис. 5.11. Изменение pH в объеме раствора в ходе выдержки образца из алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl в течение 30 сут

оставшиеся до конца эксперимента дни стабилизировался (на 30 день  $\text{pH} = 8,83$ ). По завершении испытаний образец извлекли из раствора, промыли водой и высушили на воздухе.

Через 30 сут выдержки образца методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (двухлучевой спектрометр Solaar M6, Thermo, США) провели количественный анализ растворенных элементов сплава в электролите. Концентрация магния составила 16,5 мг/л. Данная величина свидетельствует об интенсивном растворении магния как легирующего элемента сплава алюминия 1579, это и сдвигает  $\text{pH}$  раствора в щелочной диапазон (рис. 5.11).

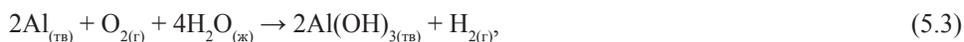
Для идентификации коррозионных продуктов, образовавшихся на поверхности материала после пребывания в хлоридсодержащей среде, провели рентгенофазовый анализ образца. РФА-спектр записан с использованием дифрактометра D8 ADVANCE. На спектре зафиксированы пики, характерные для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (рис. 5.12).

Высокие значения  $\text{pH}$  в катодной области (рис. 5.8, 1б–3б) на начальной стадии выдержки образца связаны также с присутствием растворенного кислорода в электролите. При контакте кислорода с алюминиевым сплавом происходит восстановление кислорода (катодная реакция (3.1)) и растворение алюминиевой подложки (анодная реакция (5.2)) [811].



Реакция восстановления растворенного кислорода (3.1) сопровождается вторичной реакцией восстановления водорода из воды (2.46) [821].

Общая реакция коррозии алюминия может быть представлена как реакция (5.3) или (5.4) с формированием гидроксида алюминия как основного коррозионного продукта. Образование  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и других хлоридсодержащих гидроксидов алюминия в ходе анодного растворения чистого алюминия в растворе  $\text{NaCl}$  было описано в работе [822]. В работе [134]  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и  $\text{AlO}(\text{OH})$  были названы среди возможных коррозионных продуктов алюминия и установлено, что  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  начинают осаждаться при значениях  $\text{pH}$  2,6 и 4,8 соответственно:



Результаты, полученные локальными электрохимическими методами, показывают, что наиболее уязвимой для коррозии областью является сварной шов, точнее зона термического влияния (HAZ) [809,823]. Следует отметить, что оптическая микроскопия поперечного сечения образца (до погружения в 0,5 М раствор  $\text{NaCl}$ ) не выявила в сварном шве явных дефектов сварки, таких как пустоты, трещины или пористость. Более подробное исследование микроструктуры и морфологии поверхности сварного шва будет представлено в разделе 5.3.

С целью изучения локальными электрохимическими методами поведения материала при более длительном коррозионном воздействии был проведен долговременный, в течение 90 ч, эксперимент методом SVET. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения до эксперимента представлено на рис. 5.13.

Спустя 1,5 ч выдержки материала в 0,5 М  $\text{NaCl}$  коррозионная активность по всей поверхности изучаемого образца была низкой (рис. 5.14а). После 2,5 ч выдержки в правой нижней части исследуемой области наблюдается образование небольших по размеру анодных зон (рис. 5.14б). С увеличением времени нахождения образца в агрессивной среде процесс коррозии локализовался, в результате чего через 4,5 ч появилась одна более круп-

ная анодная область. Максимальное значение плотности анодного тока ( $i_{a,max}$ ) спустя 4,5 ч составило 9 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.14в). Интенсификация коррозионного процесса на поверхности образца происходит во временном диапазоне между 24 и 48 ч выдержки (рис. 5.14 г–е). Значение плотности тока в анодной зоне достигает 120 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.14е). Коррозионная активность усиливается спустя 72 ч (210 мкА/см<sup>2</sup>) (рис. 5.14ж). Через 81 ч значение  $i_{a,max}$  достигает максимума (280 мкА/см<sup>2</sup>) (рис. 5.14з), спустя 85 ч уменьшается до 230 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.14и), а после 87 ч выдержки снижается до 110 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.14к). Формирование и осаждение продуктов коррозии зафиксировано в ходе всего эксперимента после начала коррозионного процесса на границе сварного шва. Но существенно влиять на развитие коррозии формирование и осаждение продуктов коррозии начинает после достижения высокой интенсивности коррозионного процесса (81 ч, рис. 5.14з). Плотность тока уменьшается с 280 до 110 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.14 з–к). Однако уменьшение плотности тока, фиксируемое методом SVET, необязательно означает снижение коррозионной активности. Этот эффект также может означать, что ионный ток блокируется продуктами коррозии. Рисунки 5.10, 5.15 подтверждают данное предположение. Следует отметить перемещение положения анодной области от нижнего участка исследуемой зоны (край сварного шва) вдоль

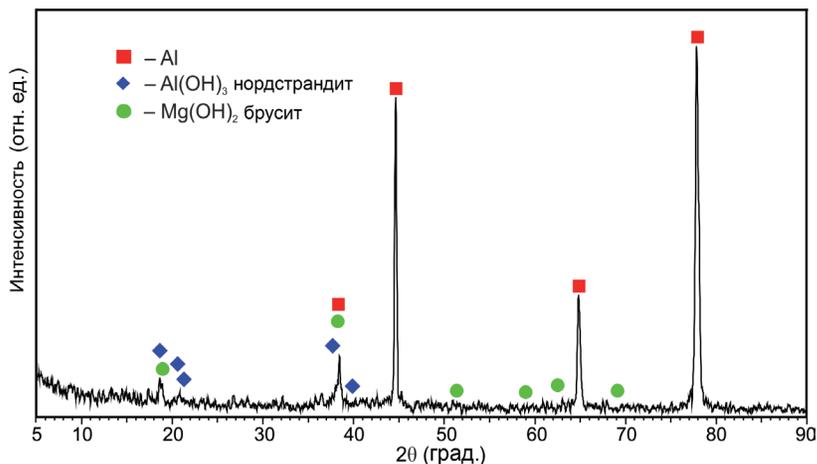


Рис. 5.12. РФА-спектр образца из алюминиевого сплава 1579 после 30 сут выдержки в растворе 0,5 М NaCl

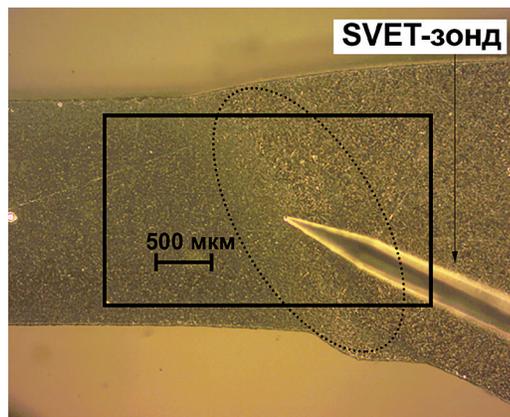


Рис. 5.13. Оптическое изображение исследуемой области шва сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента методом SVET. Зона сканирования выделена рамкой, граница шва сплава алюминия отмечена пунктирной линией овальной формы

границы шва в период выдержки образца от 72 до 87 ч (рис. 5.14 ж–к). Так как значимые изменения в интенсивности процесса коррозии происходили в первые 87 ч, а в период выдержки образца 87–90 ч существенных изменений в коррозионном поведении материала не происходило, то SVET-карты представлены до момента 87 ч выдержки образца.

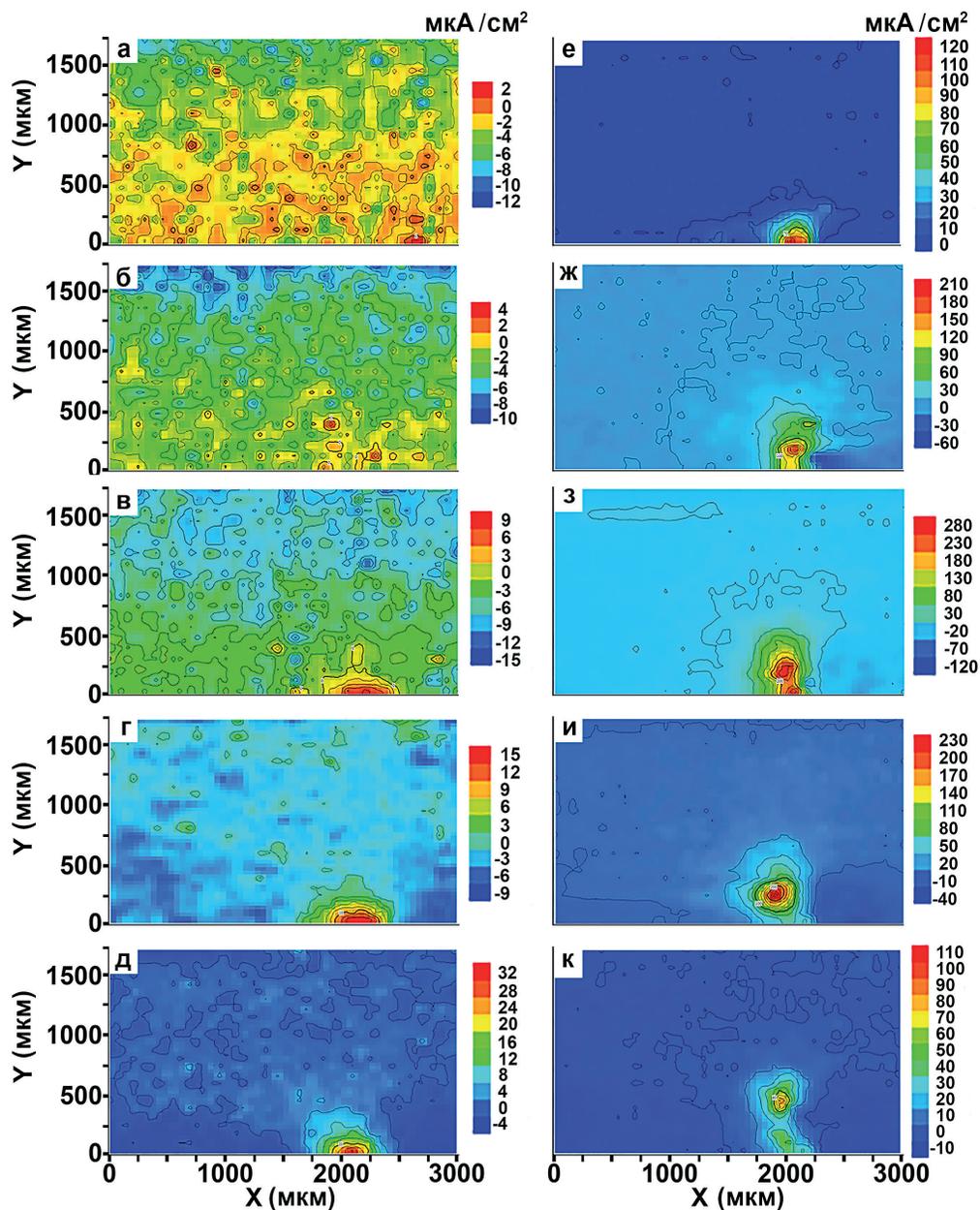


Рис. 5.14. Распределение плотности тока (SVET-карта) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 1,5 ч (а), 2,5 (б), 4,5 (в), 24 (г), 35 (д), 48 (е), 72 (ж), 81 (з), 85 (и), 87 ч (к) выдержки в 0,5 М NaCl. Анодная зона расположена в нижней правой части исследуемой области

Анализ фотографий (рис. 5.15 а–е) подтверждает вывод, сделанный на основании SVET-данных. Процесс коррозии начинается в области сварного шва (рис. 5.14в) в результате присутствия микродефектов или гальванопар (рис. 5.15в). Спустя 72 ч выдержки образца (рис. 5.14ж, 5.15д) коррозионный процесс начинает перемещаться в объемные слои материала вдоль границы сварного шва (рис. 5.14к, 5.15е).

По окончании SVET-эксперимента образец механически отшлифовали, промыли водой и высушили на воздухе с целью удаления продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности материала в хлоридсодержащей среде. Анализ изображения механически обработанного образца после 90 ч выдержки (рис. 5.16б) подтверждает SVET-данные (рис. 5.16а). Присутствие дефекта в нижней части границы сварного шва (рис. 5.16б), а также высокие значения плотности тока (красно-оранжевая область) в данной зоне (рис. 5.16а) свидетельствуют о прохождении интенсивного коррозионного процесса на поверхности образца.

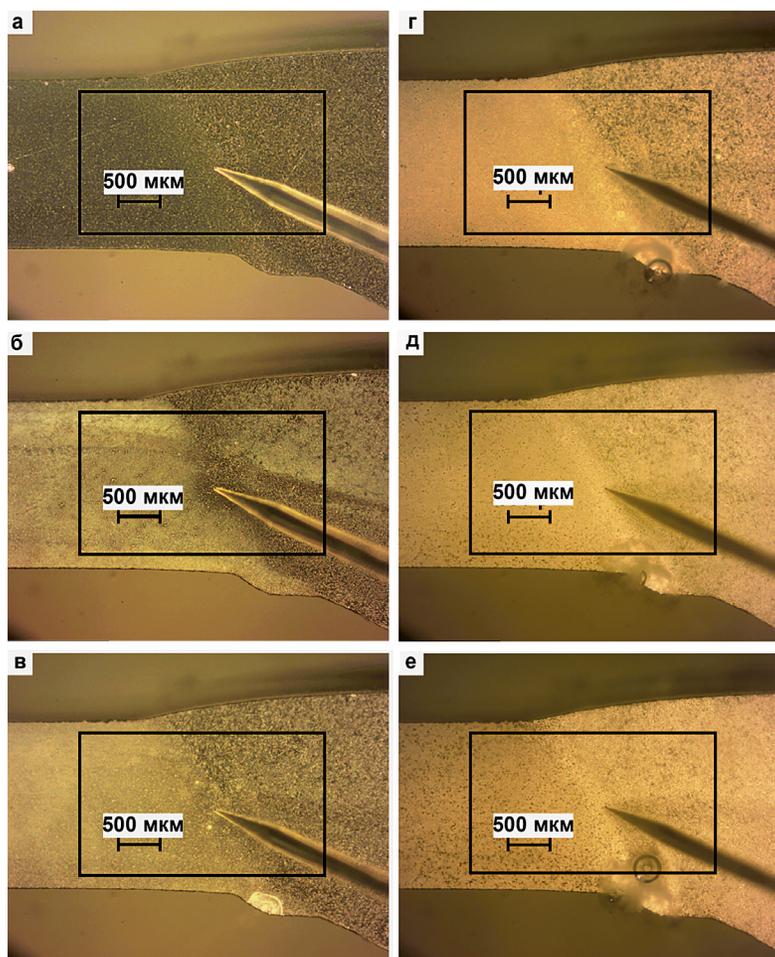


Рис. 5.15. Оптические изображения области сварного шва сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента (а), через 1,5 ч (б), 4,5 (в), 34 (г), 72 (д), 87 ч (е) выдержки в 0,5 М NaCl. Происходит перемещение коррозионной зоны от нижней части исследуемой области в объем материала по границе сварного шва

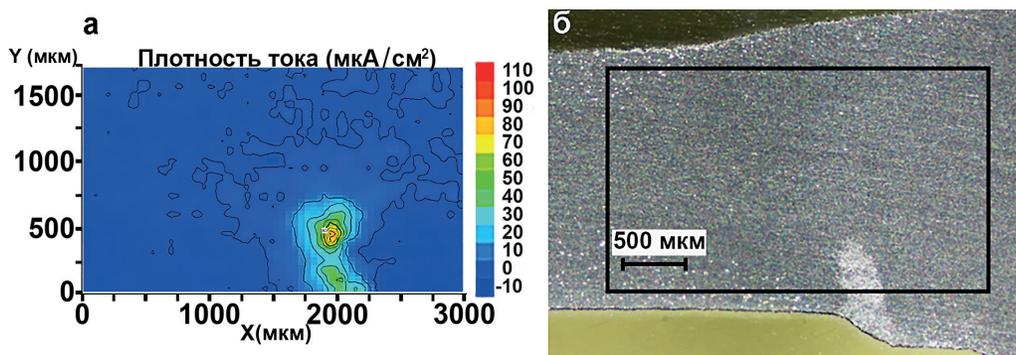


Рис. 5.16. SVET-карта (а) и оптическое изображение поверхности образца (б) после удаления продуктов коррозии, образовавшихся в результате 90 ч выдержки в хлоридсодержащей среде

Следовательно, область сварного шва при контакте с агрессивной средой в большей степени подвержена процессу коррозии и интенсифицирует разрушение материала.

Для установления эволюции коррозионной активности образца и определения стадий развития коррозионного процесса проанализировали изменение суммы общих анодных и катодных токов (рис. 5.17). Значения общего анодного ( $I_{\text{анод}}$ ) и катодного ( $I_{\text{катод}}$ ) ионного тока рассчитывали по уравнениям (1.9, 1.10).

График отражает тенденцию роста электрохимической активности в ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде. Рассчитанные для данного образца значения общего анодного и катодного токов оказались высокими. Данный материал показал высокую активность сразу после погружения в раствор (0,17 мкА после 1,5 ч выдержки). Резкое увеличение уровня токов было зарегистрировано после 72 ч (0,34 – 0,64 мкА), а после 81 ч активность снизилась. Уменьшение уровня токов при 90 ч выдержки до значения, близкого к начальному (0,22 мкА), происходит за счет образования и осаждения продуктов коррозии. Данные результаты согласуются со SVET-картами (рис. 5.14).

Изменение распределения локального pH для образца из алюминиевого сплава 1579 в хлоридсодержащей среде (см. рис. 5.18) может быть установлено при оценке максимального и минимального значения pH, а также разницы данных значений ( $\Delta\text{pH}$ ) в анодной и катодной областях и представлении данных значений как функции от времени. Как было отмечено в разделе 3.2.1,  $\Delta\text{pH}$  является индикатором стабильности водородного показателя для изучаемого образца. pH динамически изменялся в течение всего эксперимента:

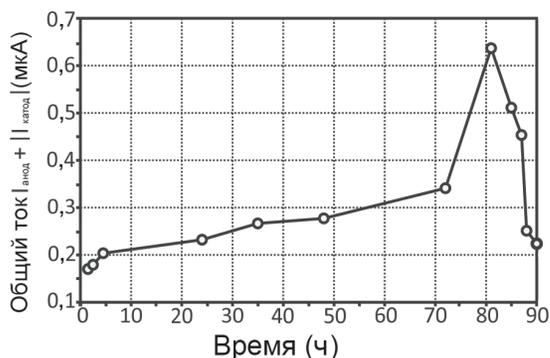


Рис. 5.17. Изменение суммы общего катодного и анодного токов в течение 90 ч для образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом

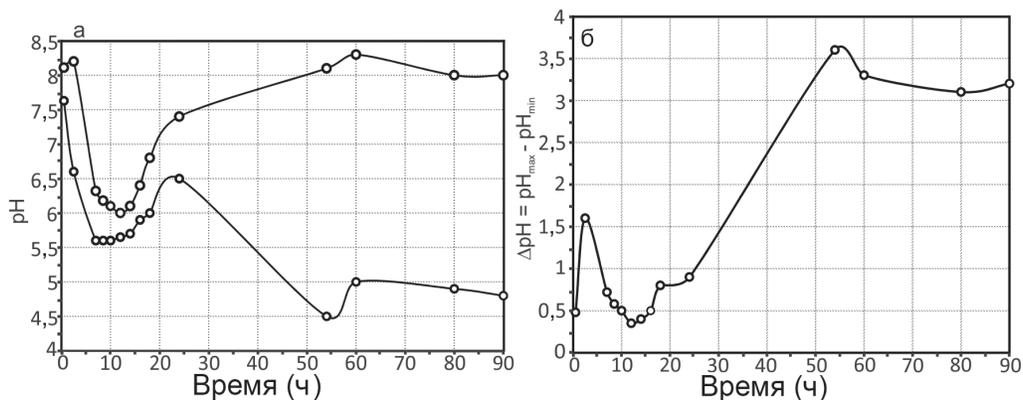


Рис. 5.18. Зависимость максимального и минимального значений pH (а) и  $\Delta pH$  (б) для сплава Al 1579 от времени пребывания образца в коррозионно-активной среде

сдвигался в более кислотный диапазон до значения 4,5 (54 ч, рис. 5.18а), что говорит о высокой интенсивности протекания реакций растворения и гидролиза алюминия (5.1, 5.2), или увеличивался до 8,3 (60 ч), что говорит об интенсивности реакций коррозии магния (2.4, 2.46). Данные результаты согласуются с измерениями общего pH раствора (рис. 5.11). Небольшое различие в значениях pH (на рис. 5.11 и 5.18а) связано с различием в методах измерения pH, в расстоянии от измерительного электрода до поверхности образца, в отношении объема электролита к площади образца, а также с многократной и периодической (каждые 4 ч) частичной заменой старого электролита на новый для измерений методами SVET/SIET. Значения  $\Delta pH$  (рис. 5.18б) для образца из алюминиевого сплава 1579 сильно изменяются от 0,35 до 3,60, подтверждая высокую коррозионную активность материала (включая область сварного шва).

Таким образом, методами сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода установлено развитие процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава Al в растворе 0,5 М NaCl по границе сварного шва. Эта область является зоной активации процесса коррозии из-за наличия микродефектов в материале.

Интенсивное растворения магния, присутствующего в качестве легирующего элемента в сплаве 1579 в большом количестве (6,78 масс.%), существенно сдвигает общий pH раствора в щелочной диапазон. Данный эффект увеличивает коррозионную активность алюминиевого сплава 1579 в агрессивной среде по сравнению со сплавом Al, не содержащим магний.

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

Анализ изменения суммы общего анодного и катодного токов, а также распределения локального pH для сплава алюминия 1579 указывает на низкую коррозионную стойкость данного материала.

## 5.2 Антикоррозионные покрытия для алюминиевых сплавов и их сварных соединений

Для улучшения эксплуатационных и технических характеристик алюминиевых сплавов, включая их сварные соединения, необходимы новые подходы и способы формирования высокоэффективных защитных поверхностных слоев. В настоящее время разрабатываются различные технологии защиты алюминиевых сплавов от коррозии [824–826]. Например, формируются толстые эпоксидные покрытия ( $\sim 100 \pm 10$  мкм) на алюминиевом сплаве АА2024 [824,825]. Для создания защитных покрытий на алюминиевых сплавах активно используется плазменное электролитическое окисление [49,81,86,88,145,543,544,552,827–832]. Получены ПЭО-слои на алюминиевых композитах в силикатно-щелочном электролите при переменноточковом режиме окисления [831]. Сформированы композиционные слои  $ZrO_2-Al_2O_3$  с размером пор 40–300 нм на алюминиевых образцах (рис. 5.19) [543].

На поверхности алюминиевого сплава 5754 методом ПЭО были созданы защитные покрытия с высокими механическими и защитными свойствами в электролите смешанного состава с использованием поляризующих импульсов тока микросекундной длительности [552]. Показано, что методом ПЭО можно эффективно снижать гальваническую коррозию на поверхности сварных деталей из различных алюминиевых сплавов [827]. Исследованы зависимости свойств сформированных покрытий от режима ПЭО, состава электролита, состава и структуры обрабатываемого алюминиевого сплава [284,833–837]. Изучено влияние анодирования в серной кислоте, в качестве предварительной обработки, на плазменное электролитическое окисление чистого алюминия (99,99 %) в силикатном электролите в гальваностатическом режиме [833]. Установлено [834], что покрытия, полученные путем анодирования алюминия выше искрового напряжения при 5 А/дм<sup>2</sup> в электролитах, содержащих гидроксид калия и метасиликат натрия, состоят из насыщенной алюминием внутренней части, представляющей собой оксид алюминия на границе раздела металл/покрытие, и внешней, обогащенной кремнием, образованной осаждением силикагеля на поверхности покрытия. Авторы работы [835], сформировав в гальваностатическом режиме ПЭО на поверхности образца холоднокатаного чистого алюминия (99,999 %) в растворе вольфрамата натрия оксидные покрытия, исследовали их морфологию, состав и микротвердость с применением оптической эмиссионной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией и рентгеноструктурного анализа. Показано, что с увеличением времени окисления повышается шероховатость и снижается микротвердость сфор-

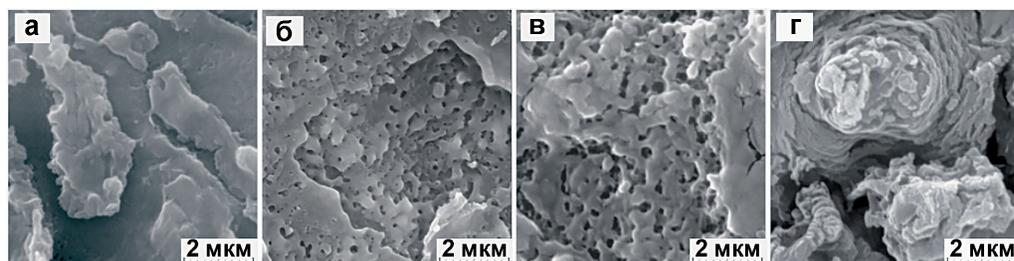


Рис. 5.19. СЭМ-фотографии поверхности ПЭО слоев на алюминиевом сплаве, сформированных в электролите, содержащем 5 г/л  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , при различных значениях напряжения: 50 В (а), 100 (б), 150 (в), 200 В (г) [543]

мированных защитных слоев, что связано с изменением размера плазменных микроразрядов на поверхности материала и фазового состава и/или соответствующим увеличением пористости оксидного покрытия [835].

В некоторых случаях, для использования сплавов алюминия в жестких условиях эксплуатации, необходимо дополнительное усиление стойкости ПЭО-слоев в агрессивных средах.

Одно из активно развивающихся направлений материаловедения в настоящее время связано с модификацией покрытий различными компонентами с целью повышения антикоррозионной защиты обрабатываемого материала [84,653,660,838–841]. Например, авторы работы [653] использовали сочетание механической обработки поверхности и ПЭО для получения керамического покрытия на сплаве алюминия 2024. Сформированы гибридные покрытия посредством заполнения пор ПЭО-слоев эпоксидно-силановой смесью [84]. В [838] добавляли наночастицы  $\text{SiO}_2$  в ПЭО-покрытие для уменьшения пористости. Методом плазменного электролитического оксидирования в силикатном электролите, содержащем частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , было сформировано композиционное покрытие на поверхности сплава алюминия 7075 [839]. С помощью анализа электрохимических свойств полученных образцов установлено, что добавление частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к запечатыванию пор и усиливает барьерные свойства внутреннего и внешнего слоев покрытия [839]. Авторы статьи [832] формировали двойные гидроксидные слои (LDH, layered double hydroxide) на алюминиевом сплаве AA2024, предварительно обработанном методом ПЭО. В [544] на поверхности ПЭО-покрытий был сформирован слой двойных гидроксидов цинка и алюминия, заполненный ингибитором коррозии (ванадатом натрия) для обеспечения активной антикоррозионной защиты алюминиевого сплава AA2024. Методом SVET было установлено, что данные гибридные ПЭО-LDH- $\text{VO}_x$  покрытия обладают наилучшей защитой от коррозии (рис. 5.20) [544]. В работе [840] на поверхности сплава AA 6082 получено двухслойное покрытие с применением ПЭО с последующим нанесением покрытия  $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{C}$  в качестве верхнего слоя. Плотное композиционное ПЭО-покрытие, содержащее  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , было сформировано на подложке из сплава алюминия 6061 в электролите, содержащем силикат натрия и растворенный порошок  $\text{TiO}_2$  [841].

В нашей работе стояла задача установления взаимосвязи между условиями формирования защитного слоя, его морфологическими характеристиками и локальными электрохимическими процессами, протекающими на поверхности.

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

Данный раздел посвящен изучению защитных покрытий, сформированных с использованием плазменного электролитического оксидирования на алюминиевом сплаве 1579 со сварным швом [138,842–846]. Антикоррозионные свойства поверхностных слоев исследовали с помощью локальных электрохимических методов SVET и SIET, а также традиционных электрохимических методов, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия и потенциодинамическая поляризация.

Ранее нами для магниевых сплавов был предложен перспективный способ модификации ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [24,294]. Установлено, что обработка ПЭО-покрытий суспензией УПТФЭ позволяет значительно повысить защитные свойства поверхности магниевых сплавов [24]. В результате УПТФЭ-обработки

поры ПЭО-покрытия заполняются полимером и формируется дополнительный компактный барьерный слой, который значительно снижает проникновение ионов агрессивной среды к подложке материала, диффузию ионов металлов в раствор и повышает стабильность образца в коррозионно-активной среде [24]. Этот метод может применяться также и для защиты алюминиевых сплавов от коррозии и механических повреждений.

В данной работе, в развитие методов антикоррозионной защиты сварного соединения сплава, впервые предложен для таких объектов способ формирования композиционного покрытия, сочетающий процесс ПЭО в тартратно-фторидном электролите с последующей обработкой УПТФЭ.

Полугидрат тартрата калия был предложен ранее для формирования покрытий с высокими защитными свойствами на алюминиевых сплавах [91]. Было установлено [91], что

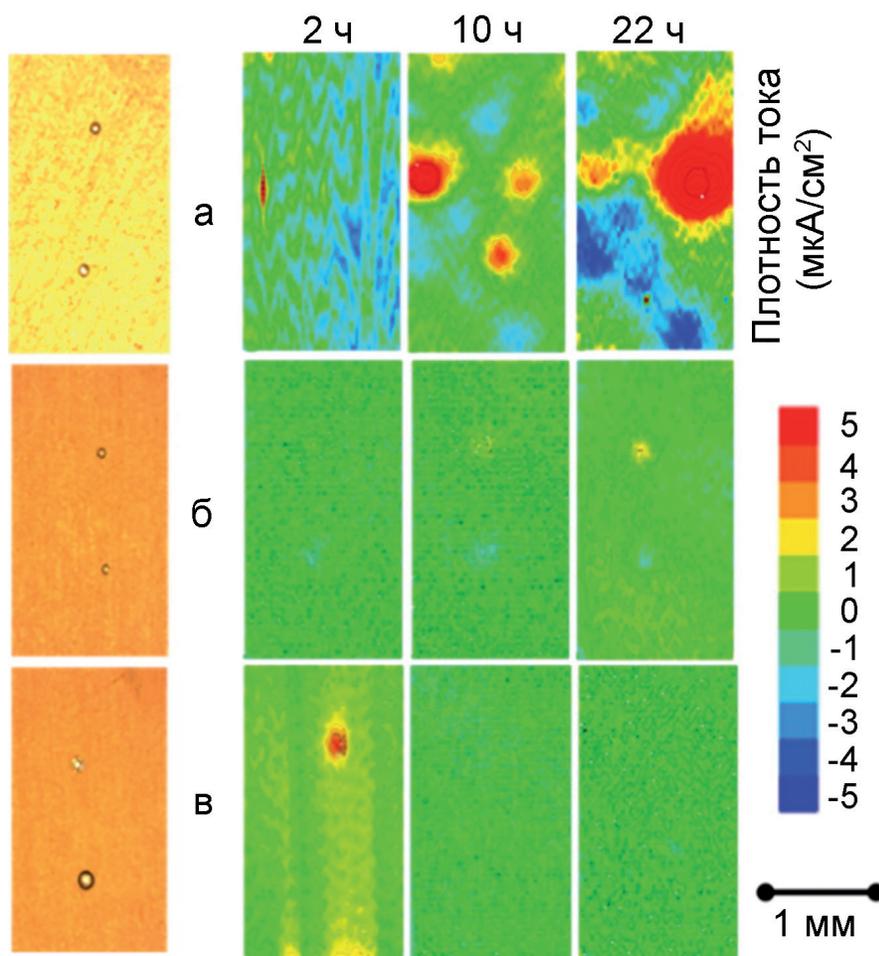


Рис. 5.20. Оптические изображения, полученные перед выдержкой в 0,05 М растворе NaCl (слева), и карты SVET после 2, 10 и 22 ч выдержки для образцов из сплава AA2024 с различными покрытиями, на поверхности которых предварительно были сделаны дефекты [544]: (а) – базовое ПЭО-покрытие, (б) – ПЭО-покрытия с двойным гидроксидным слоем (LDH) на поверхности, (в) – ПЭО-покрытия с двойным гидроксидным слоем, обработанным ванадатов натрия

добавление тартрата калия и фторида натрия в электролит повышает его стабильность с течением времени и приводит к образованию на алюминиевых сплавах однородной эластичной пленки на основе оксида и фторида алюминия.

Плазменное электролитическое оксидирование проводилось с помощью реверсивного тиристорного источника тока [87,93], по методу, указанному в разделе 2.2.1. Для формирования ПЭО-покрытия на алюминиевом сплаве (включая его сварное соединение) использовали раствор, содержащий полугидрат тартрата калия и фторид натрия: 20 г/л  $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5H_2O$  и 0,6 г/л NaF. Оксидирование проводили в монополярном гальваностатическом режиме при плотности тока 0,9 А/см<sup>2</sup>. Коэффициент заполнения был равен 100 %. Частота поляризующего сигнала 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, без пауз). Длительность ПЭО-процесса 150 с. Амплитудные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Толщина полученного покрытия составила 10 мкм.

### *Локальная коррозия образца из сплава 1579 с ПЭО-покрытием*

Для проведения локальных электрохимических измерений был изготовлен поперечный шлиф образца исследуемого сплава, включая область сварного шва, с использованием установки Tegamin-25 по методике раздела 2.5. После этого для защиты от коррозионного разрушения образец из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением (рис. 5.5) был обработан методом ПЭО с последующим формированием композиционного слоя.

Для оценки коррозионной активности зоны сварного соединения после формирования ПЭО-покрытия использовали квазиодновременные SVET/SIET-измерения [165,847]. Исследуемая площадь сварного соединения алюминиевого сплава с защитным покрытием не превышала 6 мм<sup>2</sup> (ее ограничивали нанесением воска). Развитие процесса деградации материала регистрировали в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде (0,5 М раствор NaCl) в течение 98 ч.

На рис. 5.21 приведено оптическое изображение исследуемой области сварного соединения с ПЭО-покрытием перед проведением SVET/SIET экспериментов.

Для образцов с ПЭО-покрытием и без него (раздел 5.1.1) представлены SVET/SIET-карты, соответствующие одинаковому времени выдержки образца в растворе, чтобы провести точное сравнение изменений коррозионных свойств в результате нанесения защитного слоя (рис. 5.10 и 5.22).

После 8,5 ч выдержки исследуемого образца с ПЭО-покрытием в растворе методами SVET и SIET зарегистрированы незначительные изменения электрохимической активно-

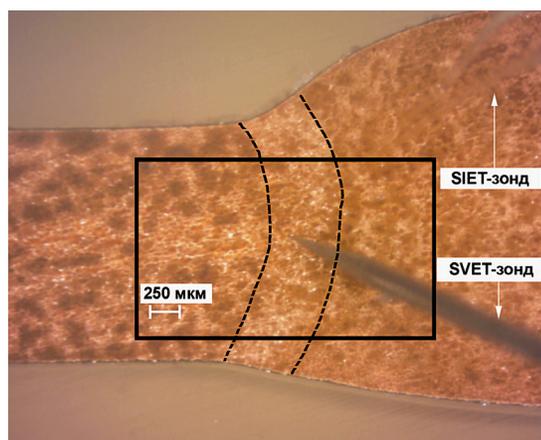


Рис. 5.21. Оптическое изображение исследуемой области образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением с ПЭО-покрытием перед проведением SVET/SIET экспериментов. Исследуемая область выделена рамкой, границы сварного шва образца отмечены пунктирными линиями

сти (на микроуровне) на поверхности исследуемого образца с ПЭО-покрытием (рис. 5.22). Катодная активность обнаружена на границе сварного шва и соседней области сварного соединения (карта SVET, темно-синяя зона с более низкими значениями плотности тока), при этом интенсивный катодный процесс происходил на границе сварного шва, что подтверждается на карте SIET (темно-синяя область с более высокими значениями pH). Небольшое расхождение между картами SVET и SIET может быть связано с низкой коррозионной активностью (низкими значениями плотности тока) и, следовательно, со слабой экспрессией катодных и анодных зон (анодная зона является областью с более высокими значениями плотности тока и с более низкими значениями pH, красно-оранжевая область), а также с некоторым изменением концентрации ионов при перемешивании раствора электродами в ходе процесса сканирования.

Сравним поведение образцов с ПЭО-покрытием (рис. 5.22) и без покрытия (раздел 5.1.1, рис. 5.10). Карты SVET и SIET оксидированного образца представлены после 8,5 ч выдержки его в растворе. В отличие от образца без покрытия, коррозионная активность образца с ПЭО-слоем до этого времени практически не изменилась. Отметим, что после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца зона сварного шва стала катодной (рис. 5.22).

В то время как методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено равномерное распределение элементов в алюминиевом сплаве и области сварного соединения (раздел 5.1.1), измерения SVET и SIET показывают различное протекание электрохимических процессов на поверхности материала. Причина электрохимической активности границы шва связана с морфологическими особенностями этой области и наличием микродефектов, которые были обнаружены SVET/SIET-измерениями (рис. 5.8–5.10, 5.14). После проведения ПЭО-обработки дефектные зоны были закрыты в результате формирования ПЭО-слоя, вследствие чего зона сварного соединения стала катодной (рис. 5.14, 5.22). Из-за наличия микродефектов в морфологической структуре сварного шва ПЭО-покрытие на поверхности этой области является более плотным и обладает более высокими защитными свойствами, чем покрытие на остальной поверхности сплава. Результатом повышения защитных свойств сварного соединения после ПЭО является эффект изменения полярности этой области с анодной на катодную (значение плотности тока в области сварного шва достигает  $-7$  мкА/см<sup>2</sup>). Другая часть образца играет роль анода с невысокой электрохимической активностью – значения плотности анодного тока не превышали 2 мкА/см<sup>2</sup> после 8,5 ч выдержки образца (рис. 5.22). Причина низких

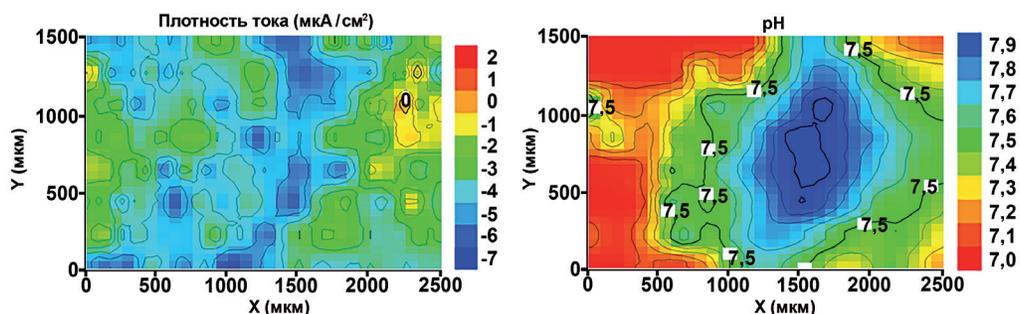


Рис. 5.22. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением, обработанного ПЭО, после 8,5 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Граница сварного шва является катодной зоной

значений плотности анодного тока, равномерно распределенного по поверхности исследуемого материала, связана с несквозными порами ПЭО-слоя, наличие которых является одной из особенностей такого типа покрытий [24,41,87,553,848–851]. Максимальная разница плотности тока между анодным и катодным значениями ( $\Delta i_{max}$ ) для образца из сплава алюминия без покрытия после 8,5 ч выдержки образца в 0,5 М растворе NaCl (рис. 5.10), согласно расчетам, была равна 180 мкА/см<sup>2</sup>. Для образца с ПЭО-покрытием этот параметр не превышал 9 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.22). Этот результат свидетельствует о высоких защитных свойствах ПЭО-слоя, особенно в зоне сварного соединения, на начальной стадии выдержки образца.

Метод SIET также зарегистрировал катодную зону в области сварного соединения (рис. 5.22). В результате протекания реакций (2.46) и (3.1) выделяется водород и происходит локальное подщелачивание среды в зоне сварного шва. Значения pH в катодной и анодной зонах составляют для образца с ПЭО-покрытием 7,9 и 7,0 соответственно (рис. 5.22), а для образца без покрытия 6,2 и 5,6 (рис. 5.10). Это указывает на низкую скорость реакции (5.1) для образца с ПЭО-покрытием (обуславливающую отсутствие процесса интенсивного подкисления электролита), в результате чего скорость коррозии снижается.

С целью сопоставимости результатов продолжительность SVET- и SIET-измерений для сравнения коррозионной активности образцов с ПЭО-покрытием (рис. 5.23) и без покрытия (рис. 5.14к) была ограничена 87 ч выдержки образцов в 0,5 М растворе NaCl. Отметим, что 81–87 ч – это установленное в разделе 5.1.1 время наиболее высокой интенсивности коррозионных процессов для образца из алюминиевого сплава без покрытия (рис. 5.14 з–к).

Электрохимическая активность образца из алюминиевого сплава с ПЭО-покрытием в течение 87 ч изменялась незначительно. Область сварного шва образца с покрытием после 87 ч выдержки осталась катодной зоной (рис. 5.23). Максимальное значение плотности анодного тока не изменилось (2 мкА/см<sup>2</sup>), что свидетельствует об отсутствии интенсивного процесса коррозии на поверхности исследуемого образца. Значения плотности тока в катодной зоне увеличились по модулю с –7 до –16 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 5.23). Это является результатом интенсификации катодной реакции (3.1), что, естественно, привело к увеличению площади анодной зоны на поверхности образца (рис. 5.23). Значения pH в катодной и анодной зонах увеличились до 8,12 и 7,94 (рис. 5.23) соответственно. Этот эффект связан с повышением pH электролита в результате протекания реакции (3.1). Величина  $\Delta i_{max}$  для

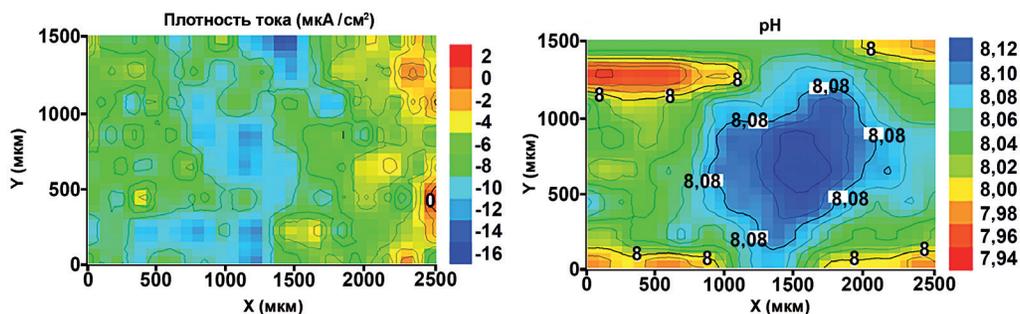


Рис. 5.23. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 87 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной

образца с ПЭО-покрытием практически не изменилась в ходе эксперимента и составила  $18 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5.23). Значение  $\Delta i_{\text{max}}$  для образца из алюминиевого сплава без покрытия увеличилось в течение эксперимента до  $400 \text{ мкА/см}^2$  после 81 ч выдержки образца (рис. 5.14з) и уменьшилось до  $120 \text{ мкА/см}^2$  (за счет осаждения продуктов коррозии) в конце эксперимента (рис. 5.14к).

Результаты экспериментов показывают, что ПЭО-покрытие значительно защищает алюминиевый сплав от коррозионного воздействия агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы, и снижает интенсивность протекания электрохимических процессов на поверхности материала. Область сварного соединения, наиболее активная на образце без покрытия, при контакте материала, защищенного поверхностным ПЭО-слоем, с агрессивной средой стала катодной зоной, и, следовательно, коррозионное разрушение в течение времени прохождения эксперимента было предотвращено.

Далее длительность эксперимента была увеличена до 98 ч с целью достижения момента разрушения ПЭО-покрытия на поверхности образца. Образование питтинга было зарегистрировано с помощью SVET/SIET через 90 ч выдержки образца (рис. 5.24, 1а, 1б).

На начальной стадии развития дефекта значение плотности тока в анодной области было равно  $6 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5.24, 1а). Значения pH начали смещаться в более кислотный диапазон (рис. 5.24, 1б). Развитие коррозионно-активной зоны было зарегистрировано в течение следующих нескольких часов выдержки образца (рис. 5.24, 1а–5а, 1б–5б). После 98 ч выдержки значение плотности тока в анодной области стало  $180 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5.24, 5а), а значение pH снизилось с 7,68 (90 ч) до 4,4 (98 ч) (рис. 5.24, 5б). Небольшая разница в расположении анодной зоны между данными, представленными на картах SVET и SIET, связана с некоторым изменением концентрации ионов в результате перемешивания раствора электродами в процессе сканирования.

Значение  $\Delta i_{\text{max}}$  через 98 ч выдержки образца увеличилось с  $18 \text{ мкА/см}^2$  (до образования питтинга, рис. 5.23) до  $200 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5.24, 5а), величина  $\Delta \text{pH}$  – с 0,18 (рис. 5.23) до 3,2 (рис. 5.24, 5б), что свидетельствует о высокой интенсивности коррозионного разрушения материала и развитии процесса коррозии под ПЭО-покрытием.

Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения после 98 ч выдержки образца (рис. 5.25) показывает, что образование питтинга произошло на границе сварного шва. Несмотря на ПЭО-обработку, повышающую защитные свойства алюминиевого сплава 1579, граница сварного шва, являющаяся зоной интенсивного коррозионного разрушения из-за наличия микродефектов в морфологической структуре, по-прежнему остается самым слабым (в плане коррозионной стойкости) местом в таком материале.

#### ***Локальная коррозия образца из сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием***

Для получения слоя с лучшими защитными свойствами и для снижения активности границы сварного шва ПЭО-покрытие было обработано полимером. Композиционное полимерсодержащее покрытие формировали согласно методике, представленной в разделе 2.5, методом окунания образца в суспензию УПТФЭ. Термическая обработка образца с композиционным слоем после процесса нанесения покрытия продолжалась 15 мин при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . В работе проведена однократная обработка образца полимером.

В настоящем разделе методами SVET и SIET доказана целесообразность использования полимеров, вводимых в поры ПЭО-покрытия при термообработке, для повышения защитных свойств покрытий на сварном соединении сплава 1579.

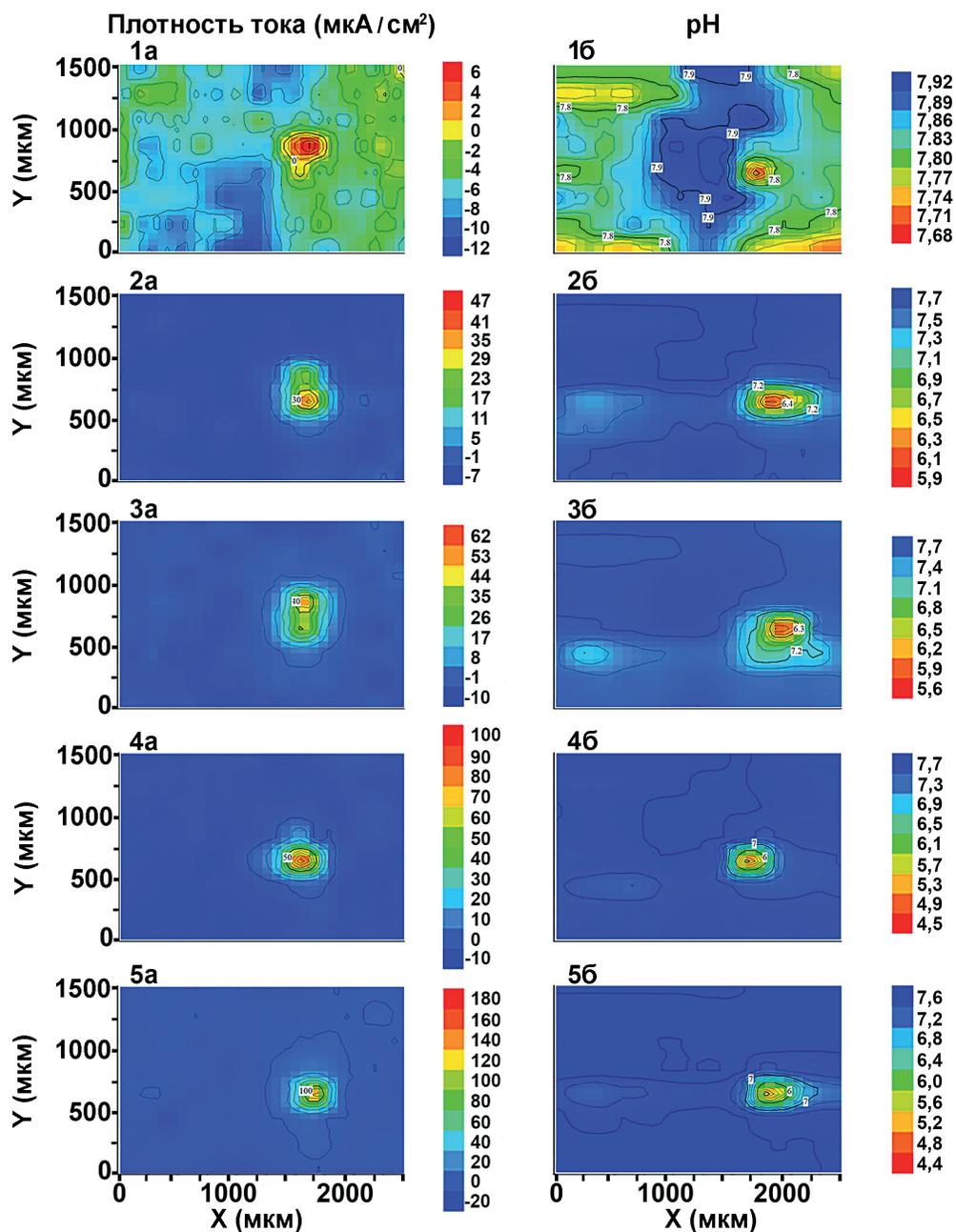


Рис. 5.24. Карты распределения локальных плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 90 ч (1а, 1б), 92 (2а, 2б), 94 (3а, 3б), 96 (4а, 4б), 98 ч (5а, 5б) выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Происходит формирование и развитие коррозионно-активной зоны на ПЭО-покрытии

Рис. 5.25. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-измерений (после 98 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва – штриховыми линиями. Образование питтинга произошло на границе сварного шва

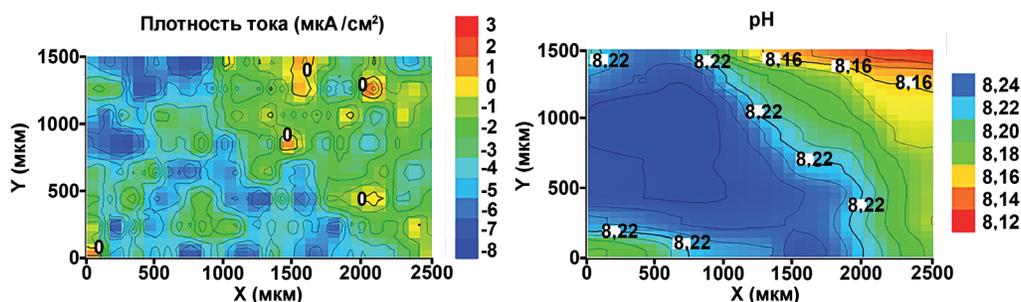
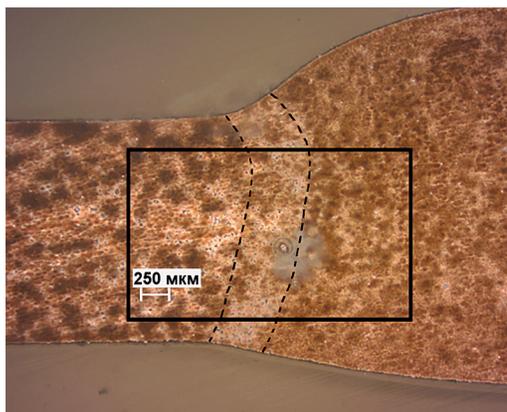


Рис. 5.26. Карты распределения локальных плотности тока – SVET и pH – SIET на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после 500 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной.

Изучены изменения коррозионной активности сварного соединения образца с композиционным полимерсодержащим покрытием, а также сделана оценка интенсивности электрохимических процессов, протекающих на поверхности материала. Образец выдерживали в 0,5 М растворе NaCl в течение 500 ч.

SVET/SIET-карты после 500 ч выдержки (рис. 5.26) демонстрируют существенное улучшение защитных свойств алюминиевого сплава с композиционным поверхностным слоем по сравнению с образцами с ПЭО-покрытием (рис. 5.24) и без покрытия (рис. 5.10 и 5.14). Зафиксирована низкая электрохимическая активность на микроуровне на поверхности исследуемого образца с композиционным ПЭО-покрытием. Коррозионная активность образца, обработанного полимером, в ходе эксперимента существенно не изменилась. Не было зарегистрировано питтингообразования, разрушения покрытия и других серьезных изменений. Через 500 ч выдержки зона сварного шва была катодной (рис. 5.26), как и после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца (рис. 5.23 и 5.24).  $\Delta i_{\max}$  и  $\Delta \text{pH}$  составляли 11 мкА/см<sup>2</sup> и 0,12 соответственно (рис. 5.26), что ниже в сравнении с образцом с ПЭО-покрытием до формирования питтинга (18 мкА/см<sup>2</sup> и 0,18) (рис. 5.23). Невысокая анодная и катодная активность (3 и –8 мкА/см<sup>2</sup>), а также более щелочные значения pH (от 8,12 до 8,24) (рис. 5.26) связаны с низкими скоростями реакций (2,46, 3,1, 5,1–5,4), что свидетельствует о высоких защитных свойствах композиционного покрытия. Причина формирования катодной зоны на границе сварного шва

(рис. 5.26) после создания композиционного покрытия связана с частичным заполнением и уменьшением размера пор за счет однократной обработки полимером поверхности базового ПЭО-покрытия. Такая катодная и анодная активность, фиксируемая методами SVET/SIET (рис. 5.26), является результатом проникновения хлорид-ионов через некоторые незапечатанные поры покрытия до беспористого ПЭО-слоя во время выдержки образца. Для снижения электрохимической активности до приемлемого уровня следует увеличить кратность УПТФЭ-обработки для полной герметизации пор ПЭО-покрытия. Тем не менее данные методов SVET/SIET дают основание утверждать, что даже однократная УПТФЭ-обработка значительно улучшает коррозионные характеристики ПЭО-покрытия и более чем в 5,5 раз повышает его защитные свойства: деградация образца с ПЭО-слоем зарегистрирована после 90 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl, тогда как для образца с композиционным покрытием даже через 500 ч разрушение образца не зафиксировано.

На рис. 5.27 представлена фотография исследуемого участка сварного соединения образца с композиционным покрытием.

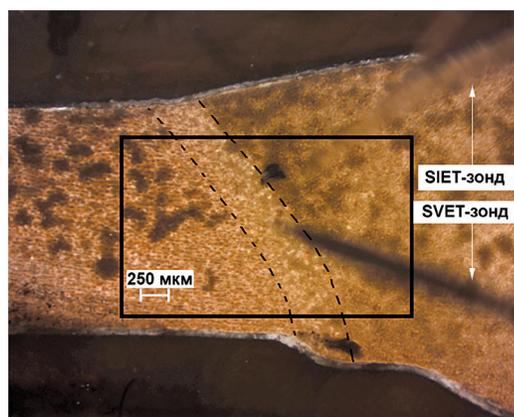


Рис. 5.27. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после проведения SVET- и SIET-измерений (после 500 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва образца – штриховыми линиями

#### ***Анализ коррозионных свойств сплава 1579 со сварным соединением на основе данных, полученных локальными электрохимическими методами***

Для оценки развития коррозионного процесса алюминиевого сплава в области сварного соединения в данной работе использованы расчет суммы общих анодных и катодных токов и анализ зависимости этих показателей от времени выдержки образца в коррозионной среде [134,153]. Динамика суммы общих токов для трех образцов из алюминиевого сплава (без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием) представлена на рис. 5.28. Коррозионное поведение образца без покрытия описано в разделе 5.1.1.

Для всех образцов во время выдержки их в 0,5 М растворе NaCl было зарегистрировано увеличение коррозионной активности разной степени. Активность образца с ПЭО-слоем в течение всего времени выдержки была в 2 раза ниже, чем для образца без покрытия. Через 87 ч общие токи (сумма модулей общего анодного и катодного токов) увеличились с 0,18 до 0,29 мкА из-за процесса питтингообразования, который был описан ранее (рис. 5.24). Образец с композиционным полимерсодержащим покрытием обладает наименьшей коррозионной активностью: максимальное значение суммы общих токов – 0,15 мкА после 500 ч выдержки образца (рис. 5.28).

Для сравнения распределения рН для трех образцов из алюминиевого сплава на рис. 5.29 приведены графики максимального и минимального значений рН, а также максимальной разницы рН ( $\Delta\text{pH}$ ) между значениями в анодной и катодной областях как функции от времени. Изменение этих параметров для образца без покрытия описано в разделе 5.1.1 и представлено здесь только для сравнения.

Максимальная коррозионная активность наблюдается для образца без покрытия, о чем свидетельствует интенсивное изменение значений локального рН в диапазоне 4,5–8,3. Для образца с ПЭО-слоем максимальные и минимальные значения рН увеличились (до 7,9 и 7,0 соответственно) в течение 30 ч. До 90 ч они практически не изменялись, а затем, после образования питтинга, снизились до 7,7 и 4,4 соответственно (рис. 5.29а). Для образца с композиционным покрытием максимальные и минимальные значения рН (8,24 и 8,12 соответственно) находятся в щелочном диапазоне и незначительно увеличиваются со временем (рис. 5.29а).

Параметр  $\Delta\text{pH}$  служит показателем стабильности измеренного рН. Разница между максимальным и минимальным значениями рН в каждый момент времени (рис. 5.29б) для образца без покрытия изменяется наиболее сильно, от 0,35 до 3,60.  $\Delta\text{pH}$  для образца, обработанного ПЭО-методом, ниже, чем для образца без покрытия: 0,24 и 3,2 до и после питтингообразования соответственно. Наименьшие изменения  $\Delta\text{pH}$  в течение всего времени эксперимента установлены для образца с композиционным покрытием: 0,12 и 0,15.

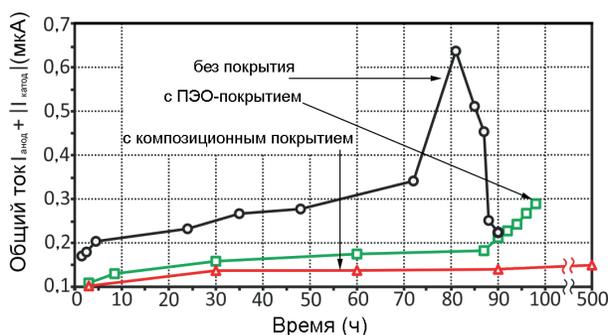


Рис. 5.28. Изменение суммы общих катодных и анодных токов для образцов из алюминиевого сплава 1579: без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием

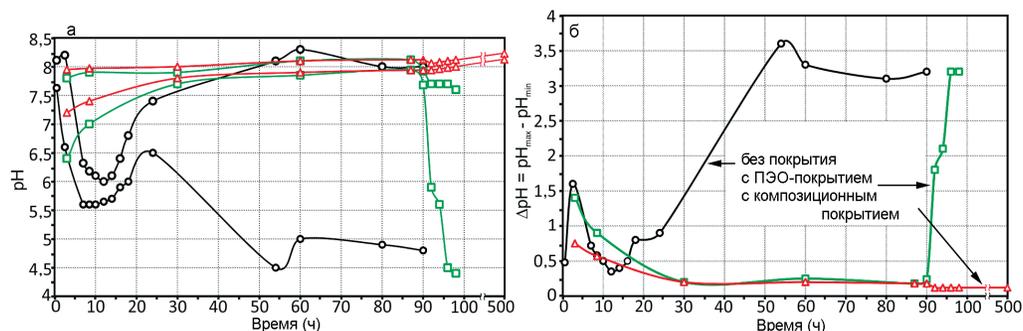


Рис. 5.29. Изменение максимального и минимального рН (верхняя и нижняя кривые соответственно, представленные одним цветом) (а) и  $\Delta\text{pH}$  (б) во времени для образцов из алюминиевого сплава 1579: без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием

Полученные данные демонстрируют снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных покрытий и высокую устойчивость образца с композиционным слоем в хлоридсодержащей среде.

**Анализ электрохимических свойств образцов из сплава 1579 с помощью EIS, OCP и PDP измерений**

Электрохимические свойства образцов без покрытия и с защитными слоями исследовали в 0,5 М растворе NaCl (pH 7,1) при комнатной температуре с помощью электрохимической системы 12558WB. Использованы образцы (пластины) из алюминиевого сплава размером  $20 \times 50 \times 1$  мм (рис. 5.30). Насыщенный каломельный электрод (НКЭ) служил электродом сравнения. Перед началом электрохимических измерений образцы погружали в 0,5 М раствор NaCl на 2 ч для достижения равновесного состояния и стабилизации электродного потенциала. Управление экспериментом осуществлялось с помощью программного обеспечения CorrWare/Zplot.

Изменение электродного потенциала OCP в течение 24 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl образцов из алюминиевого сплава (включая зону сварного соединения) без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием представлено на рис. 5.31. Для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем значения электродного потенциала близки: повышение в результате формирования оксидного слоя незначительное. Характерные флуктуации на кривой для образца с ПЭО-покрытием соответствуют частичному проникновению агрессивной среды через поры защитного слоя. Обработка полимером ПЭО-слоя увеличивает значения потенциала образца, что указывает на существенное

Рис. 5.30. Пластина из алюминиевого сплава 1579 со сварным швом, изготовленная для электрохимических испытаний. Исследуемая область отмечена окружностью

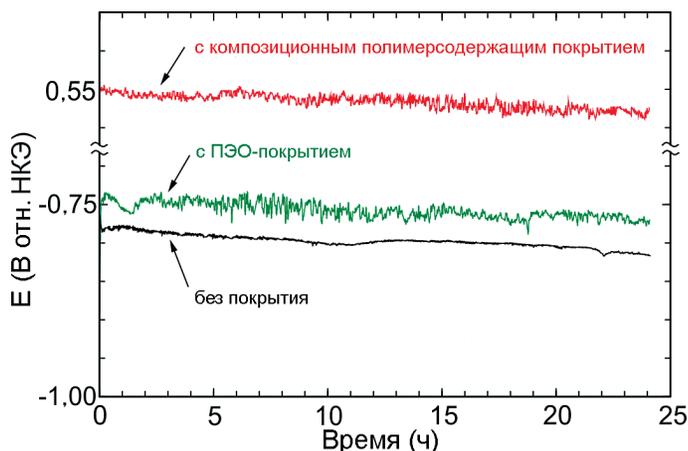
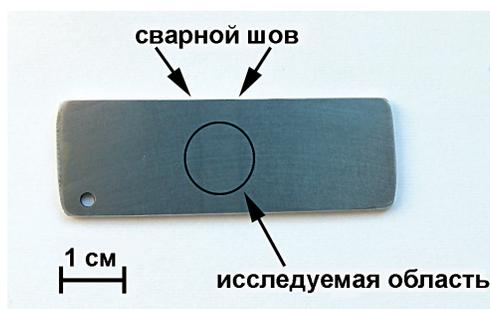


Рис. 5.31. Изменение электродного потенциала в течение 24 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва)

улучшение защитных свойств данного слоя. Стабильные значения потенциала рабочего электрода в течение 24 ч являются результатом устойчивости композиционного покрытия к процессам коррозии. Варьирование электродного потенциала в диапазоне 0,52–0,55 В отражает несущественную проницаемость покрытия, обусловленную неполным запечатыванием пор полимером.

На рис. 5.32 представлены поляризационные кривые для исследуемых образцов. При проведении PDP-испытаний образцы поляризовали от потенциала  $E = E_c - 250$  мВ до  $E = E_c + 250$  мВ. Значения плотности тока коррозии ( $I_c$ ), потенциала коррозии ( $E_c$ ), а также тафелевские наклоны анодного и катодного участков поляризационной кривой ( $\beta_a$  и  $\beta_c$ ) рассчитывали с помощью метода Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению (2.66) [87,274,275]. При описании экспериментальных данных значение  $\chi^2$  не превышало 0,1, что говорит о неидеальной поверхности образца. Значение  $I_c$  для полимерсодержащего покрытия было равно 28 пА/см<sup>2</sup>, что на 4 порядка ниже, чем для образца без покрытия (1,4 мкА/см<sup>2</sup>), и на 2 порядка ниже, чем для ПЭО-слоя (10 нА/см<sup>2</sup>) (табл. 5.1).

Экспериментальные данные, представленные в табл. 5.1, подтверждают SVET/SIET-результаты, свидетельствующие об улучшении защитных свойств образца с композиционным полимерсодержащим слоем в сравнении с образцами без покрытия и с ПЭО-слоем. Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием зафиксирована меньшая плотность тока коррозии и более высокие значения потенциала коррозии, чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем (табл. 5.1; рис. 5.32).

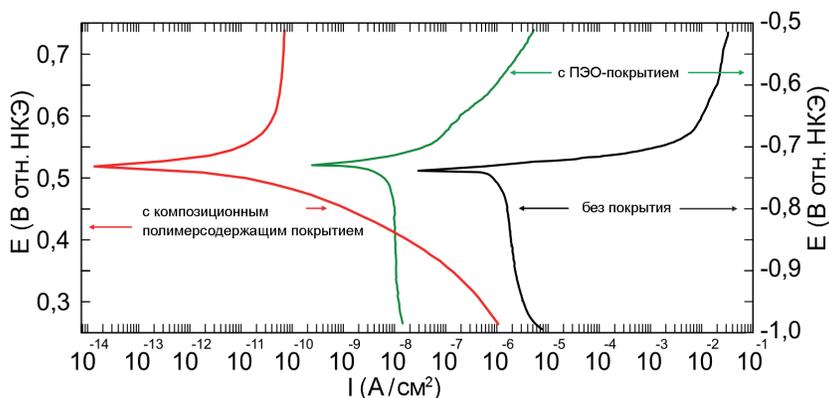


Рис. 5.32. Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва), полученные в 0,5 М растворе NaCl

Таблица 5.1

Основные электрохимические параметры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной поверхностной обработкой

Образец	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В отн. НКЭ	$\beta_a$ , мВ/ декада	$-\beta_c$ , мВ/ декада
Без покрытия	$1,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-0,739	16,7	1114,8
С ПЭО-покрытием	$2,4 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-0,728	63,8	1320,0
С композиционным полимерсодержащим покрытием	$9,3 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0,523	285,24	89,9

Перед снятием импедансного спектра образцы выдерживали в электролите 2 ч (рис. 5.33) с записью электродного потенциала. Последнее измеренное значение удерживали потенциостатически для проведения измерений методом EIS, в результате чего образец находился в устойчивом состоянии во время снятия импедансных спектров.

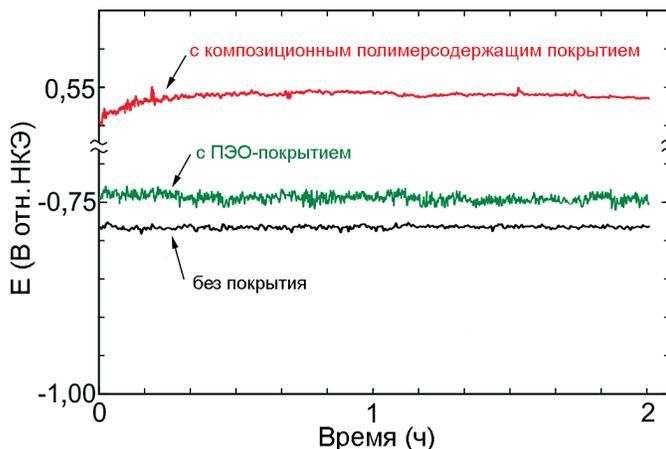


Рис. 5.33. Изменение электродного потенциала в течение 2 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва)

Метод EIS был использован для изучения изменения коррозионных свойств образца после ПЭО-обработки и после формирования композиционного покрытия. Импедансные спектры записаны в частотном диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Представленные на рис. 5.34 данные содержат экспериментальные результаты и теоретические кривые, которые моделируют записанные импедансные спектры с использованием эквивалентных электрических схем (рис. 4.8). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов, изготовленных из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной обработкой поверхности

Образец	CPE <sub>1</sub>		R <sub>1</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	CPE <sub>2</sub>		R <sub>2</sub> , Ом·см <sup>2</sup>
	Q, См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	n		Q, См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	n	
Без покрытия	—	—	—	1,2·10 <sup>-5</sup>	0,95	4,3·10 <sup>3</sup>
С ПЭО-покрытием	4,4·10 <sup>-7</sup>	0,76	2,7·10 <sup>2</sup>	8,9·10 <sup>-7</sup>	0,85	2,7·10 <sup>5</sup>
С композиционным полимерсодержащим покрытием	3,7·10 <sup>-10</sup>	0,97	7,9·10 <sup>5</sup>	1,9·10 <sup>-8</sup>	0,87	6,8·10 <sup>8</sup>

Анализ зависимости модуля импеданса от частоты (рис. 5.34) подтверждает результаты, полученные на основе потенциодинамической поляризации. Значение модуля импеданса на низкой частоте ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ ) для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием составляет 93 МОм·см<sup>2</sup>, т.е. более чем на 2 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя (240 кОм·см<sup>2</sup>), и на 4 порядка выше, чем для образца без покрытия (1,3 кОм·см<sup>2</sup>) (табл. 5.1). Снижение значения модуля импеданса в низкочастотном диапазоне от 1 до

0,1 Гц для образца без покрытия обусловлено электрохимической реакцией растворения алюминиевого сплава с частичным разрушением его поверхностных слоев. Для образцов же с ПЭО-покрытием и композиционным слоем значения модуля импеданса увеличивались на протяжении всего частотного диапазона, что свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости и более высоких защитных свойствах этих слоев по сравнению с алюминиевым сплавом без покрытия.

Зависимость фазового угла  $\theta$  от частоты (рис. 5.34) дает сравнительную информацию о морфологической структуре, неоднородности состава по поверхности и толщине образца после формирования ПЭО-слоя и после нанесения полимерсодержащего покрытия.

Импедансный спектр для образца без покрытия имеет одну временную константу, обусловленную присутствием естественной оксидной пленки на поверхности. Данный спектр может быть описан эквивалентной электрохимической схемой с одной  $R_2$ - $CPE_2$ -цепочкой ( $CPE$  – элемент постоянного сдвига фаз), где  $R_2$  – сопротивление переноса заряда, а  $CPE_2$  – емкость двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит (рис. 4.10а) [24]. Причина использования элемента  $CPE$  в данных ЭЭС обусловлена гетерогенностью поверхностного слоя и была подробно описана в работе [87]. Положительные значения фазового угла на низких частотах связаны с адсорбцией промежуточных продуктов вследствие образования питтинга [96]. В силу коррозионного разрушения поверхностного слоя электрохимическое поведение образца на низких частотах не воспроизводилось. Таким образом, диапазон частот для анализа и моделирования экспериментальных данных был преднамеренно ограничен, что является общепринятой практикой при проведении измерений методом EIS [96]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе, согласуются со схемами, используемыми различными исследовательскими группами при моделировании импедансных спектров [653,655,663,826,852].

Для спектра образца с ПЭО-слоем были зафиксированы две временные константы. Первая константа (от 10 кГц до 1 МГц) с максимумом фазового угла  $-90^\circ$  отвечает за геометрическую емкость оксидного слоя. Вторая (от 1 Гц до 10 кГц) описывает беспорядочный подслой и имеет максимум фазового угла при  $-75^\circ$ . Для моделирования импеданс-

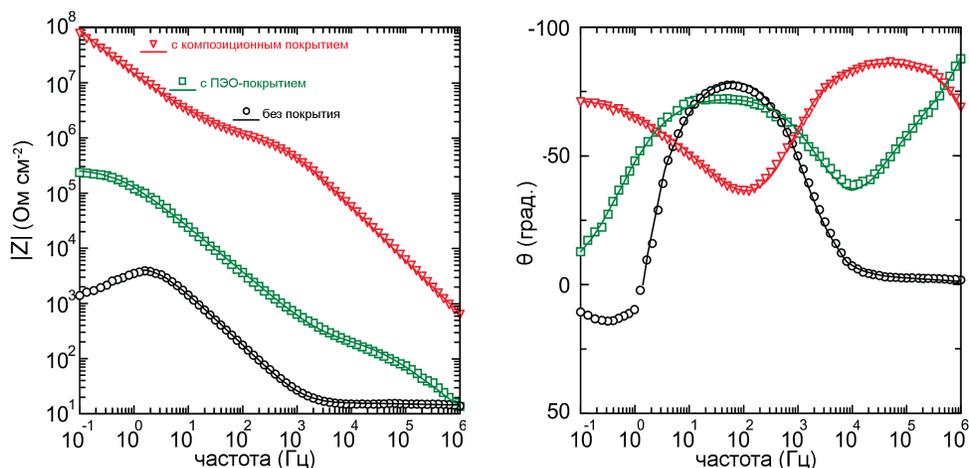


Рис. 5.34. Импедансные спектры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва), полученные в 0,5 М растворе NaCl. Графики зависимости модуля импеданса ( $|Z|$ ) и фазового угла ( $\theta$ ) от частоты (диаграммы Боде)

ных спектров образцов с ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием с высокой степенью точности ( $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ ) использовали эквивалентные электрические схемы с последовательно-параллельным соединением двух  $R$ - $CPE$ -цепочек (рис. 4.10б). Цепочки  $R_1-CPE_1$  и  $R_2-CPE_2$  отвечают за внешнюю пористую и внутреннюю беспористую части покрытия соответственно.

Спектр для образца с полимерсодержащим слоем имеет вторую временную константу с максимумом при  $-75^\circ$  в более низкочастотном диапазоне (0,1 Гц) по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, что является результатом увеличения модуля импеданса для композиционного полимерсодержащего слоя [87,275]. Наличие второй временной константы для образца с ПЭО-слоем и композиционным покрытием указывает на более высокие защитные свойства этих слоев по сравнению с образцом без покрытия.

Данные, полученные при моделировании экспериментальных EIS-результатов посредством эквивалентных электрических схем (табл. 5.2), подтверждают PDP-измерения (табл. 5.1). Геометрическая толщина и толщина беспористого слоя композиционного покрытия выше по сравнению с данными параметрами для ПЭО-покрытия вследствие заполнения пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Это подтверждается уменьшением значения параметра  $Q$  ( $CPE_1$  и  $CPE_2$ ) (табл. 5.2) для полимерсодержащего покрытия. В результате обработки полимером базового ПЭО-покрытия диаметр входного отверстия канала пор, а также количество микродефектов на поверхности покрытия уменьшились. Поэтому сопротивление электролита в порах ( $R_1$ ) увеличилось. Проникновение УПТФЭ в поры ПЭО-покрытия было установлено [24] и доказано в разделах 2.5, 3.6.4, 3.8.1, 4.4 данной монографии. Уровень неоднородности поверхностных слоев на образцах из алюминиевого сплава представлен параметром  $n$  в табл. 5.2. Чем ближе значение  $n$  к 1, тем более однородной является поверхность. Значение сопротивления беспористого слоя ( $R_2$ ) также увеличивалось от образца без покрытия к образцам с ПЭО-слоем и далее с композиционным покрытием (табл. 5.2). Этот результат говорит об усилении защитных свойств плотного беспористого подслоя после образования полимерсодержащего покрытия.

Рассчитанные параметры эквивалентных электрических схем указывают на более высокую устойчивость композиционного покрытия к процессу коррозии по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Согласно результатам моделирования экспериментальных EIS-данных (табл. 5.2), общее сопротивление композиционного слоя составляет  $(R_1 + R_2) = 681 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ , что более чем на 3 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя ( $270 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ).

Таким образом, результаты OCP-, EIS-, PDP-, SVET- и SIET-экспериментов показывают, что композиционное защитное покрытие снижает коррозионную активность обработанного материала в хлоридсодержащих средах. С помощью локальных методов установлено, что однократной обработки УПТФЭ достаточно для значительного улучшения защитных свойств ПЭО-слоя.

SVET- и SIET-измерения в сочетании с традиционными электрохимическими методами OCP, EIS и PDP дают информацию о стадийности, кинетике, механизме коррозионных процессов на микро и макроуровне, электрохимическом поведении алюминиевого сплава без покрытия, с базовым ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим ПЭО-покрытием. Анализ результатов доказывает эффективность инструментальных методов SVET и SIET для изучения и сравнения коррозионного поведения образцов со сварным соединением с покрытием и без покрытия в хлоридсодержащих средах.

### 5.3 Влияние микроструктуры сварного шва и защитного покрытия на коррозионное поведение алюминиевого сплава 1579

Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc сочетают в себе такие свойства, как высокая коррозионная стойкость, средняя прочность и хорошая свариваемость. Для защиты образцов от интенсивного коррозионного разрушения необходимо определить «самое слабое место» в структуре материала. В разделах 5.1.1 и 5.2.1 с помощью локальных электрохимических методов было показано, что граница сварного шва сплава Al 1579 является областью, где инициируется процесс коррозии. Методом ЭДС на макроуровне было установлено отсутствие очевидной гетерогенности в распределении элементов на поверхности сварного соединения. Однако для выявления взаимосвязи состава образца с его локальной электрохимической активностью необходимо провести детальный анализ структурных особенностей материала на микроуровне.

С целью установления причины высокой электрохимической активности границы сварного шва были изучены микроструктура материала и химический состав определенных фаз, являющихся активаторами коррозии материала. Основная цель исследования заключается в определении роли интерметаллических фаз в процессе коррозии алюминиевого сплава. Данная информация необходима для понимания влияния микроструктуры, присутствия специфических вторичных фаз в составе алюминиевого сварного шва на его коррозионную активность и, как следствие, для разработки методов ограничения распространения коррозии.

Микроструктурный и элементный анализ, а также распределение значений микротвердости по различным зонам сварного шва алюминиевого сплава 1579 впервые выполнены во взаимосвязи с определением локальной электрохимической активности материала. В разделе 5.2.1 было установлено, что покрытие, формируемое ПЭО, повышает стойкость сварного материала в агрессивной среде и ингибирует процесс коррозии. В данной части монографии и в наших работах [853,854] технологии SVET/SIET были использованы для прецизионного установления влияния микроструктуры сварного соединения на гетерогенность и защитные свойства формируемых покрытий.

#### 5.3.1 Особенности микроструктуры сварного соединения

Исследуемым образцом было сварное соединение двух пластин из алюминиевого сплава 1579. Процесс сварки вольфрамовым электродом в инертном газе (TIG), формирование поперечного шлифа и механическая обработка поверхности описаны в разделе 5.1.

Для выявления границ зерен и фаз образца использовали травильный водный раствор следующего состава, в мл:  $\text{HNO}_3$  – 2,5 (65 масс.%),  $\text{HCl}$  – 1,5 (35 масс.%),  $\text{HF}$  – 1 (40 масс.%) и  $\text{H}_2\text{O}$  – 95. Были использованы реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США). Поверхность сварного соединения после травления представлена на рис. 5.35.

Результат исследования микроструктуры сварного соединения с помощью инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT показан на рис. 5.36.

Для оценки размера зерен  $\alpha$ -матрицы и доли вторичных фаз в различных частях сварного шва изображения обрабатывали с использованием программного обеспечения ImageJ. Анализ изображения выявил в структуре материала три зоны: основной металл (BM), зона термического влияния (HAZ), где микроструктура материала меняется под



Рис. 5.35. Поперечное сечение сварного соединения алюминиевого сплава после травления

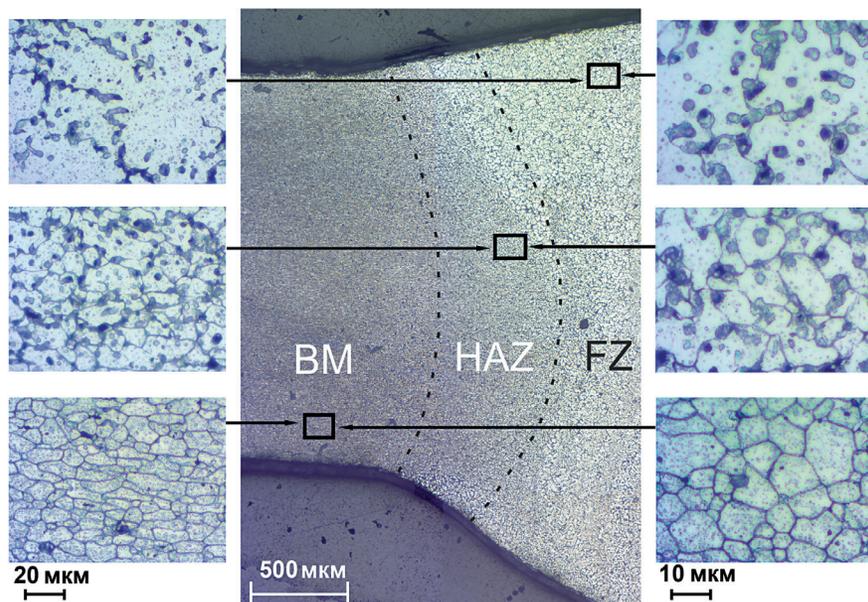


Рис. 5.36. Микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG, алюминиевого сплава. Слева и справа представлены области при разном увеличении: снизу вверх – BM (основной металл), HAZ (зона термического влияния) и FZ (зона плавления)

воздействием термической обработки, и зона (FZ), в которой происходит плавление и кристаллизация.

Зона BM характеризуется небольшими удлиненными четко фиксируемыми зернами со средним размером  $(9 \pm 3)$  мкм и некоторым количеством вторичных фаз. В HAZ средний размер зерна  $\alpha$ -матрицы увеличивается до  $(16 \pm 3)$  мкм. В FZ из-за плавления и последующей быстрой кристаллизации очень трудно определить границу зерна. Размер зерна в FZ изменяется в широком диапазоне, его среднее значение  $(21 \pm 5)$  мкм. Таким образом, размер зерна непосредственно связан с термической обработкой и процессом кристаллизации и рекристаллизации и увеличивается в следующем порядке:  $BM < HAZ < FZ$ . Следует подчеркнуть, что количество выкристаллизованных вторичных фаз (черных пятен) различно во всех трех областях и является максимальным в HAZ. Доля вторичных фаз в трех частях сварного шва была рассчитана на основе анализа изображений, представленных на рис. 5.36. Результаты показали, что BM и FZ имеют более низкую долю вторичных фаз (26 и 28 % соответственно) по сравнению с HAZ (38 %). Это предопределяет гетерогенный характер развития коррозии материала.

Для изучения микроструктуры образца и фазового состава применяли сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анали-

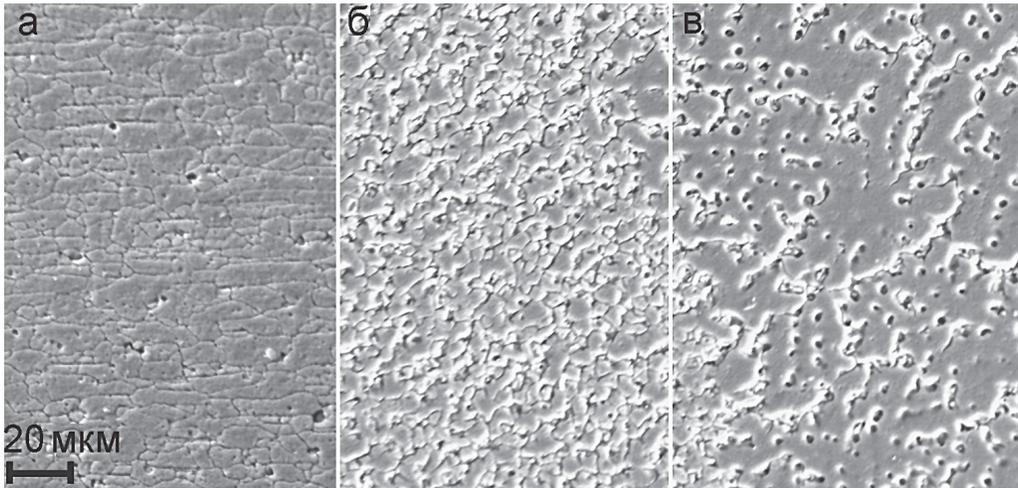


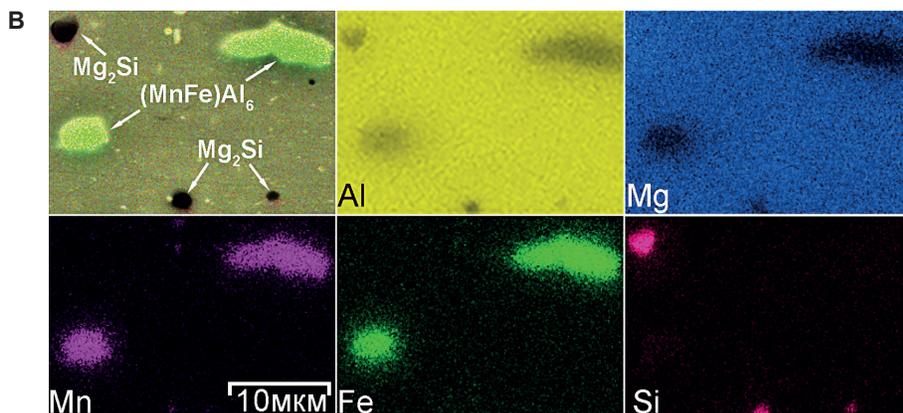
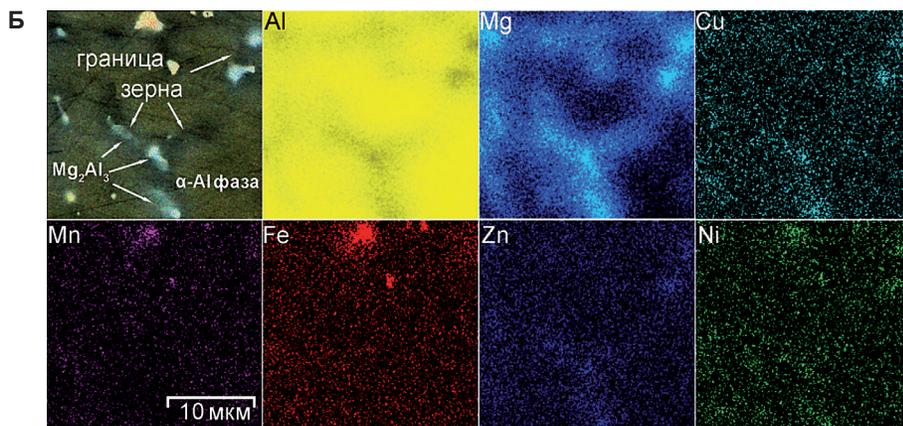
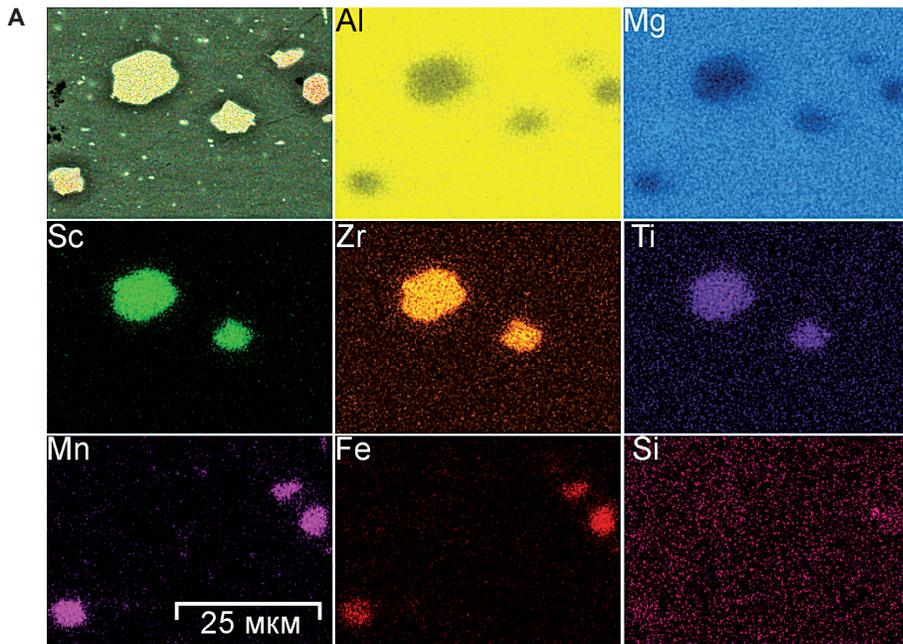
Рис. 5.37. СЭМ-изображения зон ВМ (а), HAZ (б) и FZ (в) сварного шва сплава алюминия 1579

зом (СЭМ–ЭДС) с использованием Zeiss EVO 40 (рис. 5.37). Результаты анализа СЭМ-изображений ВМ (рис. 5.37а), HAZ (рис. 5.37б) и FZ (рис. 5.37в) соответствуют данным оптических изображений (рис. 5.36). На основании установленной в зоне термического влияния наибольшей объемной доли вторичных фаз и результатов предыдущих исследований [137,138] было сделано предположение о более высокой коррозионной активности HAZ по сравнению с ВМ и FZ.

На рис. 5.38 показано распределение элементов на различных участках зоны HAZ, отражающее определенные системы вторичных фаз, сформированные в структуре сплава.

Изучение химического состава зерен и фаз с помощью СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 5.38А) показало, что сварное соединение алюминиевого сплава содержит зерна матрицы алюминия, состоящие из Al и Mg. В зоне HAZ обнаружены различные вторичные фазы из Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al и интерметаллические соединения.

Скандий, находящийся в составе деформируемых сплавов системы Al–Mg, является эффективным модификатором структуры материала и ингибитором процесса рекристаллизации алюминиевых сплавов [855]. Такие свойства Sc обеспечивают значительное повышение прочностных характеристик материалов при сохранении на высоком уровне их пластических и технологических свойств, что очень важно при изготовлении сложных сварных конструкций. Этот эффект обусловлен взаимодействием Sc и Al с образованием высокопрочных интерметаллических соединений, таких как  $Al_3Sc$ . Эти частицы имеют сферическую форму и равномерно распределены в матрице. Скандийсодержащие частицы являются эффективными блокаторами миграции границ зерен.  $Al_3Sc$  замедляет, а в некоторых случаях предотвращает процесс рекристаллизации в деформируемых сплавах и улучшает (связывая примеси) структуру зерен литейных сплавов [855–858]. Уменьшение размера зерна приводит к снижению скорости коррозии образцов из алюминия [859]. В работе [860] было установлено, что частицы  $Al_3Sc$  в алюминиевых сплавах представляют собой сравнительно слабые локальные катоды с низкой скоростью саморастворения и, благодаря небольшому размеру, обладают хорошей электрохимической совместимостью со сплавами Al, а также не вызывают интенсивное питтингообразование и локальную коррозию. Марганец (Mn) и цирконий (Zr), являясь стандартными добавками в промыш-



ленных алюминиевых сплавах, обладают схожим со Sc антирекристаллизационным свойством, что обеспечивает образование субзеренной структуры алюминиевого сплава и способствует более полному отделению основных упрочняющих фаз [858,861,862].

Сплав 1579 относится к системе Al–Mg–Sc, и в материале могут образовываться такие Sc-содержащие фазы, как  $Al_3Sc$  [857],  $Al_3(ScZr)$  [855,863] и  $Al_3(ScTi)$  [864] (рис. 5.38А). Железо (Fe) в составе сплава 1579 присутствует в виде примеси. Марганец является легирующим элементом, который связывает Fe в такие фазы, как  $(MnFe)Al_6$  [865,866] или  $(MnFe)_3SiAl_{12}$  [867]. Формирование этих фаз было подтверждено с помощью СЭМ–ЭДС анализа (рис. 5.38, 5.39). Данные ЭДС показывают, что такие элементы, как Ni, могут частично замещать Mn с образованием фазы  $Al_6(NiMnFe)$  (рис. 5.38Б). Такая фаза обычно образуется в процессе затвердевания сплава [867].

СЭМ–ЭДС-анализ зерна сплава в зоне HAZ показал более высокую концентрацию магния вблизи границы зерна по сравнению с объемной алюминиевой матрицей (рис. 5.38Б). Из-за высокого содержания магния (6,78 масс.%) в сплаве 1579 наблюдается тенденция к образованию вдоль границ зерен интерметаллических фаз, а именно  $Mg_2Al_3$  ( $\beta$ -фаза) [868]. Это связано с тем, что равновесная растворимость магния в алюминии составляет около 2 % в условиях окружающей среды (Aluminum-Magnesium (5000). Alloys. 2006. URL: <http://www.totalmateria.com/Article75.htm>) (см. [869]). Детальный анализ микроструктуры сварного шва в зоне HAZ, представленный на рис. 5.39, выполнен с помощью Hitachi S5500 (Hitachi High Technologies Corporation, Токио, Япония). Спектр 3 на рис. 5.39 указывает на то, что зерна  $\alpha$ -фазы в сплаве 1579 состоят из Al и Mg, 95 и 5 ат.% соответственно. Рис. 5.39 также демонстрирует возможное присутствие таких фаз, как  $(MnFe)Al_6$ ,  $Al_2Mg_2Zn_3$  ( $T$ -фаза) [870,871],  $AlNi_3$  [872],  $Al_2Cu$  ( $\theta$ -фаза) [873] и  $Al_2CuMg$  ( $S$ -фаза) [873].

Сплав 1579 в качестве легирующего элемента содержит также кремний, что положительно влияет на процесс сварки и пайки материала. Образование в структуре материала частиц  $Mg_2Si$  ( $\beta$ -фаза) [867,873–875] делает кремнийсодержащие алюминиевые сплавы термически упрочняемыми. Наличие этих фаз в большом количестве было зарегистрировано с помощью СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 5.38В, 5.39). Детальный анализ темной области (рис. 5.39, спектр 1) показал, что она состоит из Mg и Si в атомном соотношении 2/1. Частицы  $Mg_2Si$  были частично вытравлены раствором, который содержал плавиковую кислоту, и на рис. 5.36 они выглядят как черные пятна. При этом концентрация темных зон на рис. 5.36 увеличивается при переходе с ВМ на HAZ и уменьшается при переходе с HAZ на FZ. Это связано с тепловым воздействием, реализуемым в процессе сварки. Термическое влияние приводит к коалесценции фаз  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Al_3$ , в то время как железосодержащие фазы остаются неизменными, что существенно влияет на коррозионную стойкость зоны HAZ.

Потенциал коррозии (мВ отн. НКЭ) чистого алюминия и вторичных фаз алюминиевого сплава в 0,6 М растворе NaCl [873]:

Al	$Mg_2Al_3$	$Mg_2Si$	$Al_3Fe$	$Al_6Mn$	$Al_3Ti$	$Al_3Zr$
–849	–1162	–1536	–566	–913	–799	–801

Рис. 5.38. Распределение элементов в зоне HAZ, отражающее определенные системы вторичных фаз, образовавшихся в структуре сварного соединения сплава. А – фазы систем Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al; Б – систем Mn–Fe–Al и Mg–Al; В – систем Mn–Fe–Al и Mg–Si

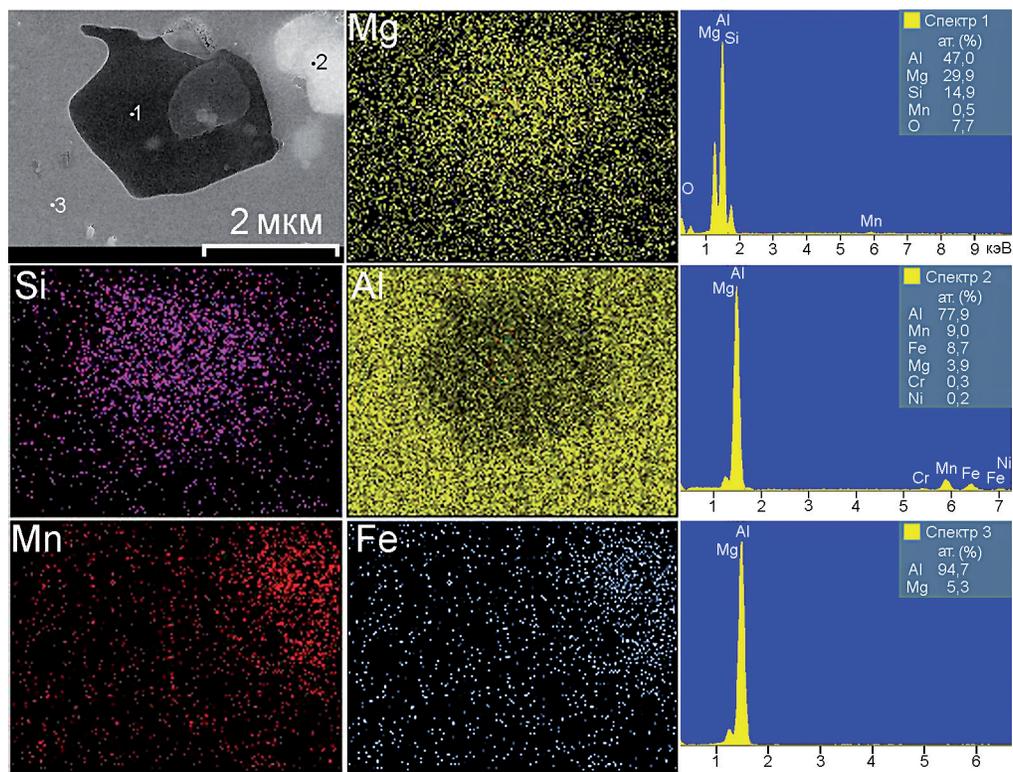


Рис. 5.39. СЭМ-изображение (слева сверху) и результаты ЭДС-анализа вторичных фаз в зоне HAZ. Обнаружено наличие фаз систем Mn–Fe–Al и Mg–Si

Исходя из этих значений, потенциал коррозии у фаз  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Al_3$  ниже, чем у чистого алюминия. Следовательно, эти фазы действуют как анод, тогда как  $\alpha$ -матрица и особенно соединения, содержащие Fe, Mn, Ti, Zr, являются катодом. На спектре 2 рис. 5.39 видно, что Mn и Fe находятся в фазе в атомном соотношении 1/1, что подтверждает возможное образование фазы  $(MnFe)Al_6$ . Такая Fe-содержащая фаза, как  $(MnFe)Al_6$ , представленная в составе сварного материала, является сильным катодом, который индуцирует коррозионную активность соседних фаз и алюминиевой матрицы, обладающих более низким потенциалом.

Таким образом, высокая коррозионная активность зоны HAZ объясняется образованием на границах рекристаллизованных зерен насыщенных железом вторичных фаз, например  $(MnFe)Al_6$  (рис. 5.38В и 5.39), которые наряду с фазами  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Al_3$  являются причиной возникновения микрогальванической коррозии материала в этих зонах.

### 5.3.2 Коррозионная деградация и механические характеристики сварного соединения сплава 1579

С целью инициирования процесса коррозии образец сварного соединения сплава 1579 выдерживали в 3% растворе NaCl в течение 1,5 ч. Было установлено, что коррозия материала начинается в зоне термического влияния (HAZ) после 30 мин выдержки об-

разца и начинает распространяться вдоль границы сварного шва (рис. 5.40). Через 1,5 ч образец извлекли из раствора, промыли деионизированной водой и высушили на воздухе. Для изучения места в зоне термического влияния, где наблюдалось интенсивное распространение коррозии, провели СЭМ и ЭДС-анализ (рис. 5.41, 5.42). СЭМ-изображения (рис. 5.41) отражают результат деградации различных участков зоны HAZ: коррозионное разрушение, реализуемое на границе зерен (рис. 5.41а), растворение  $\alpha$ -алюминиевой матрицы и вторичных анодных фаз вокруг катодных (рис. 5.41б). В месте активации коррозии были определены три фазы:  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ . Ni и Cu также были обнаружены в составе материала (рис. 5.42). Поэтому в зоне HAZ могут содержаться такие вышеупомянутые фазы, как  $\text{Al}_6(\text{NiMnFe})$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . Анализ результатов показывает, что процесс коррозии происходил вдоль границы зерен  $\alpha$ -Al, где была обнаружена высокая концентрация вторичных анодной ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ) и катодной фаз ( $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ). Распространение коррозии подтверждается высоким содержанием кислорода на поверхности анодных областей. Процесс сварки приводит к коалесценции анодных фаз в зоне HAZ, что делает эту область более восприимчивой к коррозии.

Обобщение результатов анализа размера и состава вторичных фаз в зоне HAZ, выполненное с использованием СЭМ- и ЭДС-данных (рис. 5.38, 5.39, 5.42), представлено в табл. 5.3. Наиболее распространены в зоне термического влияния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$  и  $\text{Al}_3(\text{ScZr})$ . Наличие других элементов (например, Cr, Ti, Cu и др.) обусловлено проникновением рентгеновского луча через исследуемые вторичные фазы в объем материала, который содержит данные включения.

Рис. 5.40. Оптическое изображение образца после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl. Процесс инициации коррозии обнаружен в зоне HAZ. Стрелками показаны области инициации коррозионного процесса

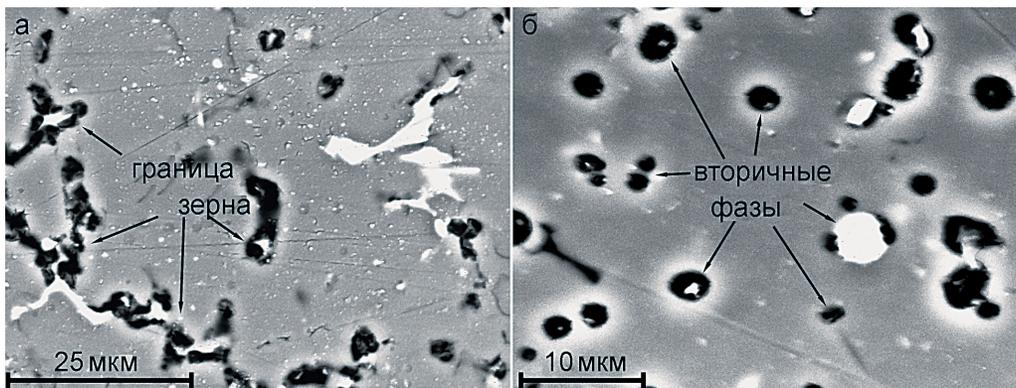
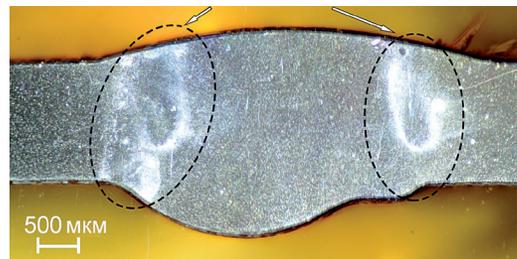


Рис. 5.41. СЭМ-изображения коррозионной деградации зоны HAZ на границе зерен (а) и вокруг катодных фаз (б) после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl

Для установления фазового состава сварного шва использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance. Поскольку область сварки была узкой, зоны, прилегающие к сварному шву, перед проведением рентгенофазового анализа были отрезаны. РФА подтвердил наличие фаз, представленных в табл. 5.3, в зоне сварного соединения алюминиевого сплава.

Полученные результаты близки к данным [807,808], где зона HAZ сварного шва сплава 2050 (полученного трением с перемешиванием) подверглась интенсивной коррозии, происходящей на границах зерен, в 1 М растворе NaCl. Авторы работы [799] показали, что образование темных областей в структуре сварного соединения сплава алюминия 2A97 после выдержки в растворе NaCl с концентрацией 3,5 масс.% связано с интерметаллическими частицами, вызывающими локальную коррозию в зоне HAZ. В работе [813] интенсивное коррозионное разрушение наблюдалось в зоне термического влияния сварного соединения (полученного методом TIG) сплава AA2014. Авторы работы [809] обнаружили образование большого количества продуктов коррозии в HAZ в сравнении с другими зонами сварного соединения сплава 7N01-T5 Al, что указывает на сильную коррозионную деградацию в области термического влияния. В работе [823] установлена гальваническая коррозия, проходящая в сварных соединениях сплава Al-Zn-Mg, при которой зона HAZ играла роль анода, а FZ – катода. Эти результаты подтверждают, что зона HAZ в сварных соединениях является активной коррозионной областью.

Таблица 5.3

Размер и состав зерна  $\alpha$ -Al матрицы и вторичных фаз в зоне HAZ сварного шва из сплава алюминия 1579

Фаза	$\alpha$ -Al	$Mg_2Al_3$	$Mg_2Si$	$(MnFe)Al_6$	$Al_3(ScZr)$
Размер, мкм	$16 \pm 3$	$3 \pm 1$	$2 \pm 1$	$6 \pm 3$	$9 \pm 2$
<i>Содержание элементов согласно ЭДС-анализу, ат. %</i>					
Al	94,7	59,2	47,0	77,9	58,1
Mg	5,3	38,9	29,9	3,9	–
Si	–	–	14,9	–	–
Mn	–	–	0,5	9,0	–
Fe	–	–	–	8,7	–
Sc	–	–	–	–	18,9
Zr	–	–	–	–	18,7
Ti	–	–	–	–	4,3
Cr	–	–	–	0,3	–
Zn	–	1,4	–	–	–
Cu	–	0,5	–	–	–
Ni	–	–	–	0,2	–
O	–	–	7,7	–	–

Для изучения влияния сварки методом TIG на механические характеристики материала была измерена микротвердость по поверхности поперечного сечения образца. Следует подчеркнуть, что установление микротвердости сварного шва из сплава алюминия 1579, а также анализ распределения микротвердости в зонах HAZ, FZ и BM были проведены впервые. Значения микротвердости образца получены при индентировании материала

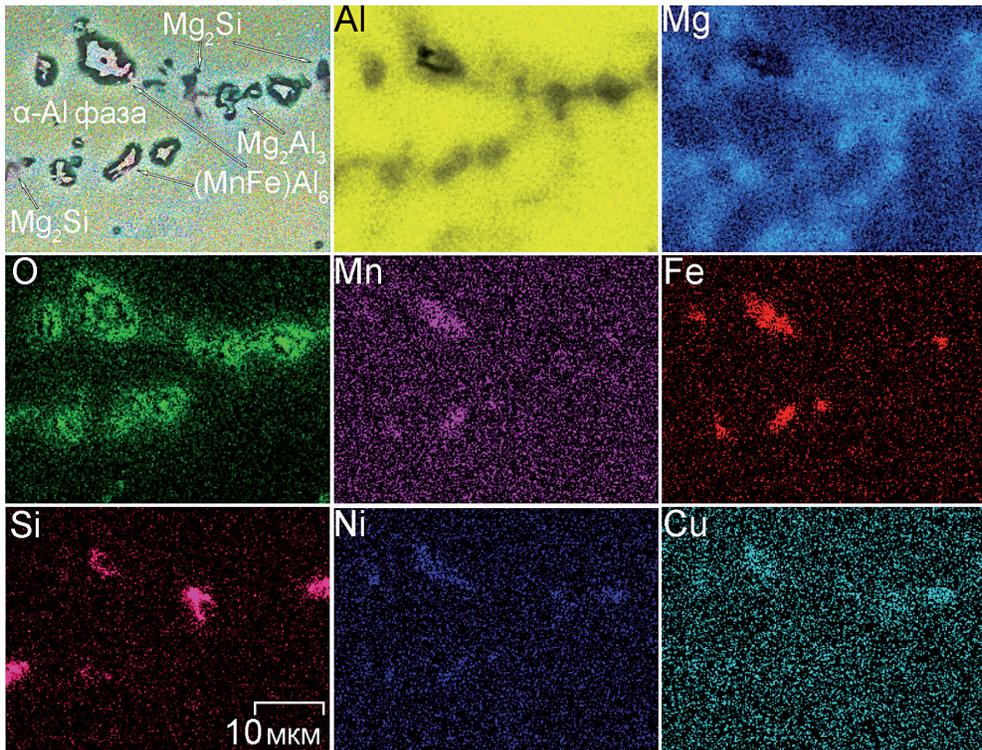


Рис. 5.42. Результаты СЭМ и ЭДС-анализа коррозионно-активной области в HAZ после 1,5 ч выдержки в 3% растворе NaCl

с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-W201 на основе данных нагрузочно-разгрузочных кривых.

В качестве индентора для определения микротвердости сварного шва служила усеченная трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине равным  $115^\circ$ . Испытания проводили при максимальной нагрузке 500 мН, приложенной в течение 5 с. Скорость нагружения составила 50 мН/с. Универсальную микротвердость (по шкале Мартенса) ( $HM$ ) и твердость индентирования (по восстановленному отпечатку, Indentation Hardness,  $H_{IT}$ ) определяли на основе нагрузочно-разгрузочных кривых, полученных в результате индентирования с использованием уравнений (2.69) и (5.5) соответственно [281].

$$H_{IT} = F_{MAX} / A_p, \quad (5.5)$$

где  $F_{MAX}$  – приложенная максимальная нагрузка,  $A_p$  – площадь проекции упругого контакта при  $F_{MAX}$ , равная  $A_p = 23,90 \cdot D_c^2$ ,  $D_c$  – контактная глубина (глубина проникновения, при которой индентор находится в контакте с материалом в ходе разгрузки).

На рис. 5.43 приведено распределение универсальной микротвердости  $HM$  и твердости по восстановленному отпечатку  $H_{IT}$  вдоль зон сварного шва ВМ, HAZ и FZ. Средние значения  $HM$  и  $H_{IT}$  для зоны ВМ были равны 895 и 1100 МПа, зоны HAZ – 930 и 1170 МПа, зоны FZ – 810 и 990 МПа соответственно. Следует отметить, что более высокие значения  $H_{IT}$  по сравнению с  $HM$  связаны с упругой деформацией материала при приложенной нагрузке. Более высокие значения микротвердости зоны HAZ по сравнению со значениями для ВМ и FZ обусловлены высоким содержанием в зоне индентирования и в соседней

области твердых интерметаллических соединений  $Mg_2Si$  и  $(MnFe)Al_6$  [876,877], что подтверждено результатами СЭМ- и ЭДС-анализа (см. рис. 5.44б).

Для снижения активности границы сварного шва и повышения его устойчивости к коррозии на поверхности сварного соединения алюминиевого сплава был сформирован ПЭО-слой в тартратно-фторидном электролите согласно методике раздела 5.2.1.

Для установления взаимосвязи между микроструктурой сварного соединения и его электрохимической активностью были проведены дополнительные к представленным в разделе 5.2.1 прецизионные испытания SVET/SIET. Для большей точности определения коррозионно-активных участков шва количество шагов сканирующих зондов увеличили до  $42 \times 42$  (по оси  $x$  и  $y$  соответственно). При исследовании локального коррозионного поведения образца без покрытия, а также повышения антикоррозионных свойств после ПЭО-обработки использовали SIET-электрод, чувствительный к изменению pH (см. раздел 5.1.1). SVET/SIET-тесты проводили в течение 8 ч. Образцы исследованы в 3% растворе хлорида натрия. С целью идентификации точного места зарождения и развития коррозии на границе сварного шва процесс сканирования методами SVET/SIET включал все три зоны: BM, HAZ и FZ.

В ходе эксперимента (рис. 5.45, 1а–1в) была установлена высокая плотность тока (до  $160 \text{ мкА/см}^2$ ) в зоне HAZ, где были также зафиксированы низкие значения pH (до 5,6). В согласии с результатами, представленными в разделе 5.1 и нашей работе [137], эти данные свидетельствуют о высокой восприимчивости зоны HAZ к коррозионной деградации: коррозионный процесс инициируется в этой области. Механизм коррозии связан с нали-

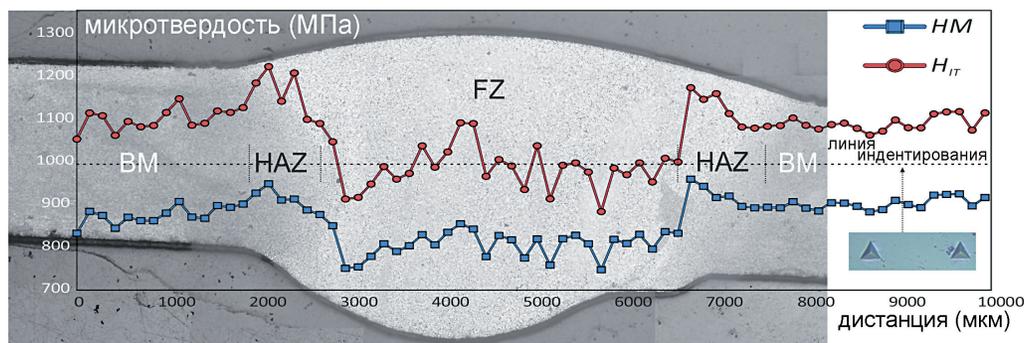


Рис. 5.43. Распределение значений универсальной микротвердости (HM) и твердости по восстановленному отпечатку ( $H_{IT}$ ) вдоль зон сварного соединения BM, HAZ и FZ

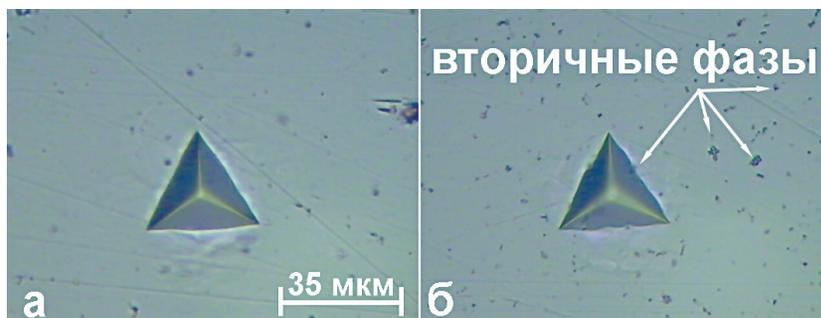


Рис. 5.44. Тесты по индентированию в зонах BM (а) и HAZ (б)

чем вышеупомянутых вторичных фаз и их высокой концентрацией в зоне термического влияния. Эти фазы имеют более положительный потенциал по сравнению с  $\alpha$ -матрицей сплава. Таким образом, данные фазы выступают в роли катодов и ускоряют процесс растворения алюминия в близлежащей области. Согласно работе [44], область границы между вторичной фазой и  $\alpha$ -алюминием имеет самый низкий Вольта-потенциал и подвергается сильной микрогальванической коррозии.

СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения образца с ПЭО-покрытием на сварном соединении сплава алюминия 1579 (рис. 5.46) получены с использованием SIGMA HD (Carl Zeiss Group, Германия), с помощью детекторов SE2 и BSE, при ускоряющем напряжении 10–20 кВ. Сформированный ПЭО-слой имеет развитую структуру, представленную микротрубками со средним внутренним диаметром  $(390 \pm 80)$  нм (рис. 5.46а). Поперечное сечение (рис. 5.46б) отражает структуру самой верхней части ПЭО-покрытия.

Методы SVET и SIET были использованы для определения интенсивности электрохимического процесса на поверхности сварного соединения после ПЭО-обработки (рис. 5.45, 2а–2в). Во время выдержки в растворе NaCl (8 ч) для образца с ПЭО-покрытием активация процесса коррозии не была зафиксирована. Обработка образца методом ПЭО значительно снижает плотность тока, измеренную на поверхности материала, и сдвигает pH в более щелочной диапазон (рис. 5.45, 2б, 2в). Следует отметить, что, согласно дан-

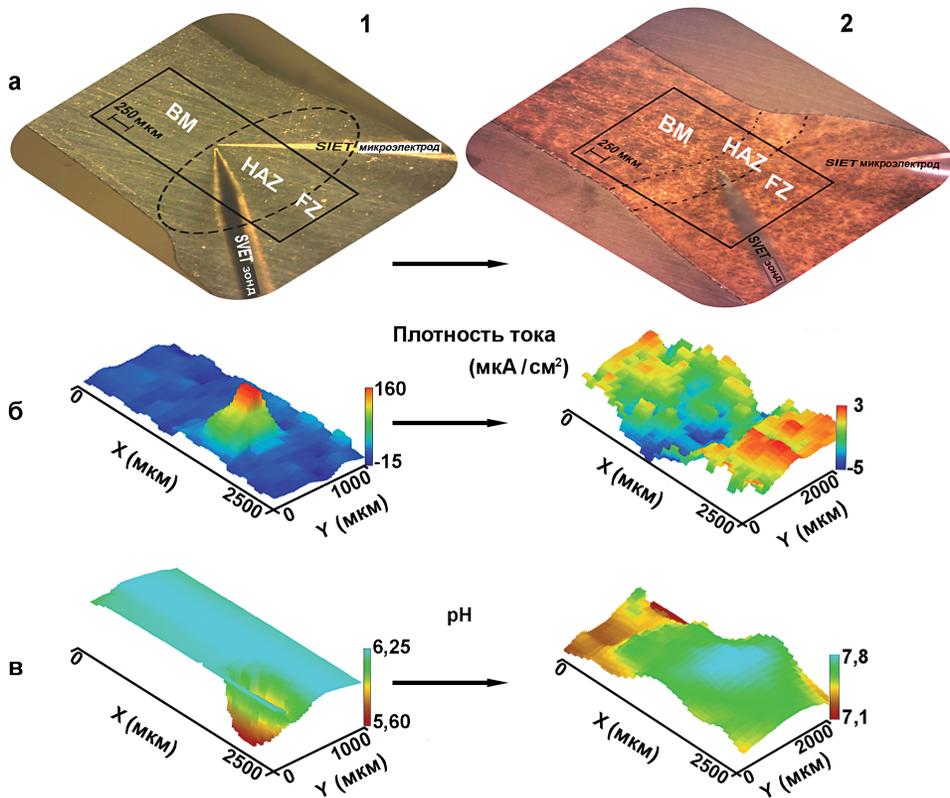


Рис. 5.45. Оптическое изображение (а), SVET (б) и SIET (в) 3D-карты исследуемой области сварного соединения, включая BM, HAZ и FZ, для образца без защитного слоя (1) и с ПЭО-покрытием (2). Карты SVET и SIET представлены после 8 ч выдержки образца в 3% растворе NaCl

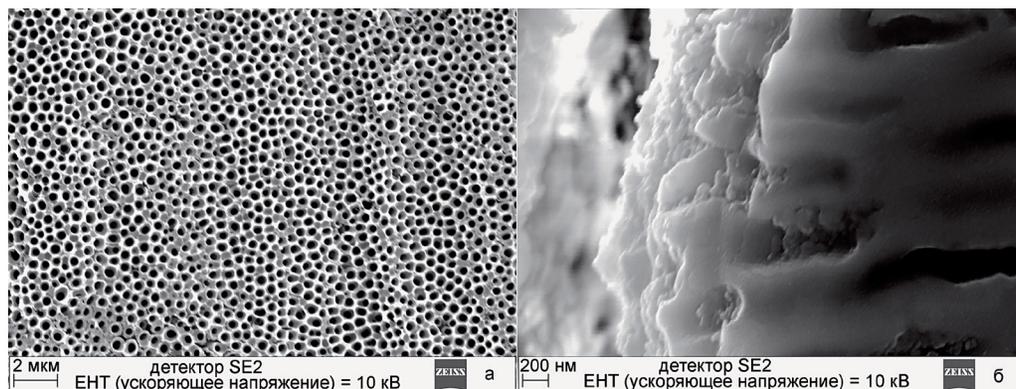


Рис. 5.46. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ПЭО-покрытия, сформированного на сварном соединении сплава алюминия 1579. Изображения получены с использованием SIGMA HD

ным SVET/SIET, зона HAZ после ПЭО-обработки стала катодной (синяя область), что подтверждает результаты, представленные в разделе 5.2 [138]. Этот эффект, вероятно, связан с особенностями микроструктуры HAZ (или, как было указано в разделе 5.2.1, с дефектностью данной области), а именно с наличием большого количества вторичных фаз, способствующих образованию более плотного ПЭО-покрытия по сравнению с другими участками образца, где была зафиксирована низкая анодная активность (красная область). Полученный результат указывает на гетерогенность формируемого ПЭО-слоя, обусловленную влиянием микроструктуры сварного шва, а также подтверждает установленное ранее улучшение коррозионных свойств сварного соединения и особенно активной зоны HAZ после создания защитного покрытия.

\*\*\*

Таким образом, микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG, сплава системы Al–Mg–Sc была изучена во взаимосвязи с исследованием локальной коррозионной активности. Установлено, что зона термического влияния более чувствительна к локальной коррозии по сравнению с зоной плавления и основным металлом. Более высокая электрохимическая активность зоны HAZ обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо вторичных фаз (например,  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ), которые наряду с анодными фазами  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

В результате термического воздействия, реализуемого при TIG-сварке, частицы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , а также  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  коалесцируют, в то время как железосодержащие фазы остаются неизменными, что существенно влияет на коррозионную стойкость зоны HAZ. Анализ микроструктуры сварного соединения показал, что концентрация фаз  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  увеличилась в зоне HAZ и уменьшилась в ВМ и FZ. Объемная доля вторичных фаз составила 26 % в ВМ, 28 % в FZ и 38 % в HAZ. Результаты СЭМ и ЭДС-анализа выявили интенсивную межкристаллитную коррозию (вдоль границы зерен  $\alpha\text{-Al}$ ) в зоне HAZ, где была обнаружена высокая концентрация частиц  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ .

Установлена более высокая микротвердость материала в зоне HAZ (930 МПа) по сравнению со значениями для ВМ (895 МПа) и FZ (810 МПа), что связано с высоким содержанием твердой фазы  $Mg_2Si$  и твердых интерметаллических соединений  $(MnFe)Al_6$ .

Согласно методам SVET и SIET, уровень защитных свойств покрытия, полученного с помощью ПЭО-обработки на поверхности сварного соединения, повышается в области зоны термического влияния, что обусловлено влиянием микроструктуры, а именно распределением вторичных фаз в зоне HAZ. Результаты прецизионных исследований локальными сканирующими методами подтвердили вывод, что ПЭО-метод позволяет в целом улучшить антикоррозионные свойства сварного материала, снижая электрохимическую активность сварного соединения и препятствуя его коррозионному разрушению. Композиционное покрытие существенно повышает уровень коррозионной стойкости и длительность защиты сварного соединения сплава от разрушения в хлоридсодержащей среде.

---

## Заключение

**В** монографии обобщены и осмыслены результаты многолетних экспериментальных исследований авторов и анализа обширного массива литературных данных по разработке эффективных способов защиты металлов и сплавов, в частности направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий на изделиях, используемых в авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике и имплантационной хирургии. В русле современных концепций изучения процессов гетерогенной коррозионной деградации материалов и покрытий основной акцент сделан на особенностях, возможностях и перспективах применения современных прецизионных методов исследования данного явления.

Резюмируя изложенное в книге, подведем основные итоги исследования.

1. Установлены основные направления использования и развития локальных электрохимических методов, позволяющих детально изучить механизм и закономерности протекания коррозии на поверхности функциональных и конструкционных материалов. Доказан значительный вклад гетерогенной коррозии в процесс деградации магниевых и алюминиевых сплавов.

2. С применением локальных сканирующих электрохимических методов (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) авторами установлен, изучен и доказан механизм физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность функциональных материалов (на примере магниевых и алюминиевых сплавов) в различных агрессивных средах, во взаимосвязи с их гетерогенностью по составу, структуре и морфологии на микроуровне. Полученные представления о данном механизме позволили сформулировать закономерности развития коррозионных процессов на поверхности магниевых сплавов.

3. Обобщены термодинамические основы процесса коррозии магния и его сплавов. Взаимонезависимыми физико-химическими методами впервые установлена электрохимическая активность и коррозионное поведение на микроуровне магниевых сплавов, относящихся к системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10). Определен механизм развития коррозионной деградации сплавов, показано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение. Развитие про-

цесса коррозии включает интенсивное растворение  $\alpha$ -матрицы сплава вследствие наличия в структуре материала вторичных фаз и включений интерметаллидов, являющихся катодами, ускоряющими процесс деградации сплава. Локальными сканирующими методами в сочетании с традиционными методами анализа доказано снижение электрохимической активности магниевых сплавов в результате формирования защитного покрытия с помощью плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и значительное повышение антикоррозионных и антифрикционных свойств поверхностного слоя путем дальнейшей его обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ).

4. Методами локальной электрохимической импедансной спектроскопии (LEIS), SVET и динамической микротвердомерии впервые изучена структура границы раздела ПЭО-покрытие / сплав. Установлено наличие под покрытием аморфизированного слоя сплава, электрическое сопротивление которого существенно выше, чем у объемных кристаллических слоев, а механические характеристики (микротвердость и модуль Юнга) имеют меньшие значения. Установлено, что ПЭО-слои, полученные в силикатно-фторидном электролите, в 5 раз тверже металла без покрытия. Анализ экспериментальных результатов, полученных методами LEIS и SVET, дает основания утверждать, что при образовании микродефекта на поверхности ПЭО-покрытия коррозионный процесс развивается преимущественно на границе раздела сплав магния / покрытие. Установлены особенности процесса коррозии, которые не могут быть выявлены оптической микроскопией. Уменьшение градиента потенциала между дефектным и неповрежденными участками поверхности при выдержке образца в коррозионно-активной среде обусловлено коррозионными процессами: в зоне дефекта, в порах ПЭО-слоя и на границе раздела металлическая подложка / покрытие.

5. Изложены фундаментальные основы изучения механизма локальной коррозии магния и его сплавов для нужд имплантационной хирургии. Впервые проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8, перспективного для использования в качестве биорезорбируемого материала, в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83% растворе NaCl. Методами SVET и SIET изучена электрохимическая активность материала. Установлены различия процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов в растворах МЕМ и 0,83% NaCl, обусловленные влиянием компонентов среды МЕМ и процесса метаболизма бактерий на уровень электрохимической активности материала. Выявлены особенности формирования, защитные свойства, гетерогенность по составу и структуре, морфология поверхностной пленки продуктов коррозии, а также специфика деградации материала в различных средах. Определены условия проведения коррозионных испытаний в жидкостях, имитирующих по ионному составу плазму крови человека, для установления процесса биодеградации материала на основе магния. Предложена модель механизма коррозии сплава магния МА8 в среде МЕМ, позволяющая выявить стадии эволюции коррозионной пленки. Образование слоя магнийзамещенного гидроксиапатита за счет синергетического действия ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$  стабилизирует локальный pH МЕМ ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевых сплавов.

6. Разработан способ формирования на магниевом сплаве МА8 биоактивного многофункционального пористого кальций-фосфатного ПЭО-покрытия, обладающего высокими барьерными свойствами. Установлен состав, морфологические и структурные особенности, защитные свойства и механизм деградации материала в среде МЕМ. В результате ПЭО-обработки модуль импеданса  $|Z|_{f=0,1 \Gamma_{\text{H}}}$  увеличился с  $5,5 \cdot 10^3$  до  $6,9 \cdot 10^3$  Ом·см<sup>2</sup>;  $I_{\text{C}}$  снизился с  $9,2 \cdot 10^{-6}$  до  $5,4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> по сравнению с образцом без покрытия. ПЭО-обработка,

проведенная в оптимальном режиме, снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия гидроксиапатита в составе покрытия. Для обеспечения контролируемой резорбции магниевого сплава предложен способ модификации ПЭО-покрытия с помощью электрофоретического осаждения УПТФЭ. Изучены морфология и защитные антикоррозионные свойства полученных композиционных слоев. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет улучшить защитные характеристики покрытия до значений:  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$ .

7. В результате детального анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в физиологических средах (МЕМ, растворы NaCl) было установлено влияние состава, микроструктуры и неоднородности биорезорбируемого магниевого сплава на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне с помощью локальных электрохимических методов, гравиметрического анализа скорости коррозии, традиционных электрохимических испытаний и анализа химического состава поверхности материала. С использованием локального электрохимического *in situ* анализа и измерений методом сканирующей атомно-силовой микроскопии с зондом Кельвина было доказано анодное поведение фазы Mg<sub>2</sub>Ca. Эта вторичная фаза создает локальную микрогальваническую ячейку с α-матрицей, которая способствует растворению соединений Mg<sub>2</sub>Ca на границах зерен (и внутри зерен α-Mg) в процессе коррозии. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую склонность к питтингообразованию и, следовательно, интенсивную коррозию сплава Mg–0,8Ca. Авторами оптимизированы параметры применения локальных электрохимических методов для исследования поверхности биорезорбируемого материала в условиях *in vitro*. Установлено, что максимальная электрохимическая активность магниевого сплава проявляется на начальном этапе его выдержки в МЕМ (первые 12 мин), после чего происходят снижение и стабилизация коррозионного процесса, связанные с пассивацией материала. Определено влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности магний-кальциевого сплава, на скорость резорбции материала имплантата. Установлена скорость коррозии материала в двух средах и механизм его биорезорбции в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg–0,8Ca в среде МЕМ и растворе NaCl. Определены основные электрохимические и временные параметры эволюции поверхностной пленки, характеризующие стадию роста (первые 30 ч выдержки) и ее последующую деградацию.

8. Сформировано биоактивное покрытие на поверхности биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca и проведена детальная оценка уровня его защитных свойств при выдержке в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ). Формирование ПЭО-покрытия способствует двукратному снижению величины плотности тока коррозии и увеличению модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в сравнении с материалом без покрытия ( $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  и  $1,7 \cdot 10^4 \text{ Ом см}^2$  против  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  и  $8,1 \cdot 10^3 \text{ Ом см}^2$  соответственно). Путем моделирования электрохимических импедансных спектров посредством эквивалентных электрических схем установлены морфологические изменения ПЭО-покрытия, кинетика деградации защитного слоя в процессе выдержки образца в МЕМ. На основе полученных данных определен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg–0,8Ca с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием в среде МЕМ. Установлено образование в порах и на поверхности ПЭО-покрытия защитного слоя гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между магний-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды МЕМ. Посредством изучения взаимосвязи между

условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных структур имплантационных материалов показана перспективность использования биоактивного покрытия в имплантационной хирургии.

9. Установлена взаимосвязь между морфологией, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD). Сравнением образцов без покрытия, с защитными кальций-фосфатным и композиционным покрытиями доказаны высокая коррозионная активность магния в 0,05 М растворе NaCl и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала. Использование аддитивной технологии для формирования магниевых имплантатов не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия на поверхности DLD-магния. А композиционные слои, получаемые с использованием УПТФЭ на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала, характеризуются высокой адгезионной прочностью, что позволяет говорить о возможности реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями в хирургической практике.

10. Предложены рекомендации по формированию самозалечивающихся (self-healing) покрытий на базе метода ПЭО. Авторами разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного ингибиторсодержащего покрытия, обладающего функциями самозалечивания при его повреждении в агрессивной среде. С помощью методов SVET и SIET установлен уровень защитных свойств, стабильность, механизм деградации и самовосстановления покрытий. Процесс самозалечивания активируется усилением коррозии в месте нарушения целостности защитного слоя. Повышение pH, сопровождающее деградацию сплава магния, вызывает растворение введенного в состав покрытия ингибитора (8-оксихинолина), который вступает в реакцию комплексообразования, связывая ионы магния. Установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8НҚ обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия (снижение локальной плотности тока со 100 до 3,2 мкА/см<sup>2</sup>) и предотвращает интенсивную деградацию материала. Покрытие, содержащее 8НҚ, проявляет улучшенные антикоррозионные свойства ( $R_p = 420$  кОм·см<sup>2</sup>;  $I_C = 86$  нА/см<sup>2</sup>) при выдержке в хлоридсодержащей среде по сравнению с образцами с базовым ПЭО-покрытием ( $R_p = 60$  кОм·см<sup>2</sup>;  $I_C = 810$  нА/см<sup>2</sup>) и тем более без покрытия ( $R_p = 1,8$  кОм·см<sup>2</sup>;  $I_C = 53\ 000$  нА/см<sup>2</sup>).

11. Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающий разрушение материала даже в случае механического повреждения или естественной деградации композиционного ингибиторсодержащего слоя в агрессивной среде, а следовательно, повышающий его надежность при эксплуатации. Способ заключается в формировании покрытия на базе метода ПЭО, с последующими стадиями импрегнации защитного слоя ингибитором коррозии 8НҚ и обработки полимером (УПТФЭ и ПВДФ). Установлена взаимосвязь эффективности ингибитора с морфологическими особенностями сформированных покрытий. Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность 8НҚ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективность действия ингибитора в составе таких покрытий достигает 99 %.

12. Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором 8НҚ придает покрытию на сплаве Mg антибактериальные свойства. Антибактериальная активность покрытий против метицил-

линрезистентного *Staphylococcus aureus* была исследована на модели *in vitro* с использованием метода прямого контакта, модифицированного для лучшего воспроизведения условий инфицирования во время первичной операции. Разработанное композиционное ПЭО-покрытие повышает потенциал магниевых сплавов для применения в ортопедии благодаря снижению частоты инфекций, связанных с имплантатами.

13. Предложены способы формирования и изучения свойств так называемых гибридных покрытий. Авторами разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых имплантатов (на примере сплава МА8), а также усиления антикоррозионных свойств базовых покрытий и удержания ингибитора в порах ПЭО-слоя путем модификации его биodeградируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ). Представлены способы создания покрытия с помощью системы растворов ПКЛ в дихлорметане и ацетоне и определена оптимальная концентрация ПКЛ (6 масс.%) в растворах. Разработаны режимы формирования гибридных покрытий со свойствами самозалечивания посредством комбинированной обработки ПЭО-слоев поликапролактоном и 8-оксихинолином. Установлено, что среди всех исследуемых слоев наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные покрытия, обработанные в растворе дихлорметана, содержащем 6 масс.% ПКЛ и 15 г/л 8HQ. Оценена эффективность действия ингибитора в составе гибридных покрытий – от 80,1 % до 83,9 %.

14. Одним из важнейших аспектов своих исследований авторы считают разработку способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа: в результате импрегнации базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой и ПКЛ. Для систем покрытий, содержащих ингибитор коррозии – стеариновую кислоту, были установлены тренды изменения локальных параметров, характерные для реализации функции активной защиты от коррозии. Определен вклад стеариновой кислоты в процесс самозалечивания сформированного покрытия. Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 99,3 %. Результаты свидетельствуют о перспективности применения гибридных покрытий, содержащих 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.

15. В процессе изучения на микроуровне механизма локального коррозионного поведения образцов с покрытиями этого типа методами SVET/SIET в условиях *in vitro* разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH в области искусственно созданного дефекта. Съемка проводится в точке непосредственно над поверхностью сплава для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии.

16. Впервые изучены коррозионное поведение, стабильность и механизм коррозии в растворе 0,5 М NaCl сварного соединения сплава алюминия 1579, используемого в самолетостроении. Определены причины и особенности развития процесса коррозии по границе сварного шва. Установлена взаимосвязь состава сварного соединения с локальной электрохимической активностью. Интенсивное растворение магния, легирующего элемента сплава 1579 (6,78 масс.%), сдвигая общий pH раствора в щелочной диапазон, повышает коррозионную активность сплава. На основе анализа изменения суммы общего анодного и катодного токов, а также распределения локального pH сделан вывод о необходимости формирования покрытия, защищающего материал со сварным соединением от коррозии.

17. Разработаны способы формирования защитного покрытия на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности границы сварного шва. Установлено, что ПЭО-покрытие уменьшает интенсивность коррозии исследуемого образца. Максимальная разница плотности тока между анодной и катодной областями для образца, обработанного методом ПЭО, уменьшилась более чем на порядок по сравнению со сплавом без покрытия – с 400 мкА/см<sup>2</sup> до 18 мкА/см<sup>2</sup>. Предложен перспективный метод модификации ПЭО-слоя на сварном алюминиевом сплаве с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). С помощью локальных и традиционных электрохимических методов установлен высокий уровень антикоррозионной защиты образцов в результате обработки ПЭО-покрытия полимером.

18. Установлена взаимосвязь микроструктуры сварного соединения сплава системы Al–Mg–Sc с локальной коррозионной активностью. Авторами сделан вывод, что зона термического влияния (HAZ) более чувствительна к локальной коррозии, чем зона плавления (FZ) и основной металл (BM). Изучены структурные особенности сварного соединения, обеспечивающие высокую электрохимическую активность и большую микротвердость зоны HAZ по сравнению с основным металлом и зоной плавления. Интенсивная межкристаллитная коррозия (вдоль границы зерен  $\alpha$ -Al), реализуемая в зоне HAZ, обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо, вторичных фаз (например,  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ), которые наряду с анодными фазами  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

Авторы надеются, что представленные в книге результаты внесут вклад в решение фундаментальных и прикладных задач физической химии, электрохимии и материаловедения, включая развитие современных представлений о механизме и закономерностях гетерогенной коррозии металлов и сплавов с помощью современных локальных электрохимических методов, в дальнейшее развитие принципов направленного формирования поверхностных слоев, значительно повышающих устойчивость металлов и сплавов при воздействии различных агрессивных сред и придающих материалу новые функциональные свойства. Представленная работа нацелена на решение приоритетной задачи в рамках Стратегии научно-технического развития Российской Федерации – получить научные и научно-технические результаты в области разработки новых материалов и методов, увеличивающих эффективность использования обрабатываемых изделий и перспективных для применения в различных отраслях промышленности.

---

## Список литературы

1. Kainer K.U. (ed.) Magnesium – alloys and technology. DGM, 2003. 285 p.
2. Aghion E., Bronfin B. Magnesium alloys development towards the 21st century // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ, 2000. Vol. 350. P. 19–28.
3. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*. 5 ed. 2017. 525 p.
4. Pardo A., Merino M.C., Coy A.E., Arrabal R., Viejo F., Matykina E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminum alloys in 3.5 wt.% NaCl // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 3. P. 823–834.
5. Walton C.A., Martin H.J., Horstemeyer M.F., Whittington W.R., Horstemeyer C.J., Wang P.T. Corrosion stress relaxation and tensile strength effects in an extruded AZ31 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 80. P. 503–510.
6. Feliu S., Maffiotte C., Galván J.C., Barranco V. Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, № 5. P. 1865–1872.
7. Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2005. Vol. 7, № 7. P. 563–586.
8. Makar G.L., Kruger J., Sieradzki K. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys // *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 8. P. 1311–1323, 1325–1342.
9. Song G.L. (ed.) *Corrosion of magnesium alloys*. 1st ed. Elsevier, 2011. 640 p.
10. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, № 6. P. 3104–3109.
11. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, № 9. P. 1728–1734.
12. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1680–1692.
13. Li Z., Song G.L., Song S. Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 115. P. 56–65.
14. Kraus T., Fischerauer S.F., Hänzli A.C., Uggowitz P.J., Löffler J.F., Weinberg A.M. Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 3. P. 1230–1238.
15. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 7. P. 2442–2455.
16. Liu G.Y., Tang S., Li D., Hu J. Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 79. P. 206–214.
17. Atrens A., Johnston S., Shi Z., Dargusch M.S. Viewpoint – Understanding Mg corrosion in the body for biodegradable medical implants // *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 154. P. 92–100.
18. Bettles C.J., Forwood C.T., St. John D.H., Frost M.T., Jones D.S., Qian M., Song G.L., Griffiths J.R., Nie J.F. AMC-SCI: An elevated temperature magnesium alloy suitable for precision sand casting of powertrain components // *TMS Annual Meeting*. 2003. P. 223–226.
19. Alvarez R.B., Martin H.J., Horstemeyer M.F., Chandler M.Q., Williams N., Wang P.T., Ruiz A. Corrosion relationships as a function of time and surface roughness on a structural AE44 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 5. P. 1635–1648.
20. Gándara M.J.F. Recent growing demand for magnesium in the automotive industry // *Materiali in Tehnologije*. 2011. Vol. 45, № 6. P. 633–637.
21. Song G., Atrens A. Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance // *Advanced Engineering Materials*. 2003. Vol. 5, № 12. P. 837–858.
22. Song G., Atrens A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions // *Advanced Engineering Materials*. 2007. Vol. 9, № 3. P. 177–183.

23. Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Koumoulos E.P., Charitidis C.A., Kordas G. Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic-inorganic film including containers // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 65. P. 481–493.
24. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 85. P. 52–59.
25. Shi Z., Song G., Atrens A. Corrosion resistance of anodised single-phase Mg alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, № 1–2. P. 492–503.
26. Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments // *Advanced Engineering Materials*. 2006. Vol. 8, № 6. P. 511–533.
27. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – A critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 336, № 1–2. P. 88–113.
28. Skar J.I., Albright D. Emerging trends in corrosion protection of magnesium die-castings // *Essential Readings in Magnesium Technology*. Springer Intern. Publ., 2002. P. 585–591.
29. Pommiers S., Frayret J.Ô., Castetbon A., Potin-Gautier M. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 84. P. 135–146.
30. Chen Y., Zhao S., Chen M., Zhang W., Mao J., Zhao Y., Maitz M.F., Huang N., Wan G. Sandwiched polydopamine (PDA) layer for titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) coating on magnesium to enhance corrosion protection // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 96. P. 67–73.
31. Jin W., Wu G., Feng H., Wang W., Zhang X., Chu P.K. Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of rare-earth WE43 magnesium alloy by neodymium self-ion implantation // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 94. P. 142–155.
32. Hu J., Zeng D., Zhang Z., Shi T., Song G.L., Guo X. 2-Hydroxy-4-methoxy-acetophenone as an environment-friendly corrosion inhibitor for AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 74. P. 35–43.
33. BIOTRONIK [Electronic resource]. URL: <https://www.biotronik.com/en-de> (accessed 12.03.2020).
34. Di Mario C., Griffiths H., Goktekin O., Peeters N., Verbist J., Bosiers M., Delooste K., Heublein B., Rohde R., et al. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent // *Journal of Interventional Cardiology*. 2004. Vol. 17, № 6. P. 391–395.
35. Moreto J.A., Marino C.E.B., Bose Filho W.W., Rocha L.A., Fernandes J.C.S. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 84. P. 30–41.
36. Grilli R., Baker M.A., Castle J.E., Dunn B., Watts J.F. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 9. P. 2855–2866.
37. Metikoš-Huković M., Babić R., Grubač Z., Brinć S. Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing compounds // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1994. Vol. 24, № 8. P. 772–778.
38. Akid R., Gobara M., Wang H. Hybrid sol-gel/conducting polymer coatings: self-healing coatings for the corrosion protection of aerospace alloys // *Self-healing properties of new surface treatments* / ed. Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F. Maney Publ., 2011. P. 119–133.
39. Lv J., Hongyun L., Liang T. Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM, EWF, XPS and EIS techniques // *Materials Research Bulletin*. 2016. Vol. 83. P. 148–154.
40. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, № 6. P. 1697–1701.
41. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // *Physics Procedia*. 2012. Vol. 23, № 2011. P. 98–101.
42. Williams G., McMurray H.N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 27. P. 7824–7833.
43. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 6. P. 1744–1752.
44. Coy A.E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 12. P. 3896–3906.
45. Shi Z., Liu M., Atrens A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 2. P. 579–588.

46. Qu Q., Wang L., Li L., He Y., Yang M., Ding Z. Effect of the fungus, *Aspergillus niger*, on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in artificial seawater // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 98. P. 249–259.
47. Zander D., Schnatterer C. The influence of manufacturing processes on the microstructure and corrosion of the AZ91D magnesium alloy evaluated using a computational image analysis // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 98. P. 291–303.
48. Arrabal R., Pardo A., Merino M.C., Mohedano M., Casajús P., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 11. P. 3738–3749.
49. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the magnesium alloys corrosion in the chloride-containing media // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 213. P. 143–148.
50. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2009. Vol. 87, № 3. P. 122–135.
51. Teh T.H., Berkani A., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, № 12. P. 2757–2768.
52. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. The application of plasma electrolytic oxidation (PEO) to the production of corrosion resistant coatings on magnesium alloys: A review // *Corrosion and Materials*. 2013. Vol. 38, № 1. P. 54–65.
53. Hussein R.O., Northwood D.O., Su J.F., Nie X. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 215. P. 421–430.
54. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO<sub>2</sub> coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 10. P. 2483–2492.
55. Cai Q., Wang L., Wei B., Liu Q. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200, № 12–13. P. 3727–3733.
56. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 541. P. 41–48.
57. Lv G.H., Chen H., Li L., Niu E.W., Pang H., Zou B., Yang S.Z. Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy // *Current Applied Physics*. North-Holland, 2009. Vol. 9, № 1. P. 126–130.
58. Verdier S., Boinet M., Maximovitch S., Dalard F. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, № 6. P. 1429–1444.
59. Yoo B., Shin K.R., Hwang D.Y., Lee D.H., Shin D.H. Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, № 22. P. 6667–6672.
60. Guo H.F., An M.Z., Huo H.B., Xu S., Wu L.J. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252, № 22. P. 7911–7916.
61. Guo H., An M. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 500, № 1–2. P. 186–189.
62. Ghasemi A., Raja V.S., Blawert C., Dietzel W., Kainer K.U. Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3513–3518.
63. Zeng L., Yang S., Zhang W., Guo Y., Yan C. Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 9. P. 3376–3383.
64. Wang Y.Q., Zheng M.Y., Wu K. Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance // *Materials Letters*. 2005. Vol. 59, № 14–15. P. 1727–1731.
65. Cao F.H., Cao J.L., Zhang Z., Zhang J.Q., Cao C.N. Plasma electrolytic oxidation of AZ91D magnesium alloy with different additives and its corrosion behavior // *Materials and Corrosion*. 2007. Vol. 58, № 9. P. 696–703.
66. Luo H., Cai Q., Wei B., Yu B., He J., Li D. Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub>-containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 474, № 1–2. P. 551–556.

67. Yao Z., Gao H., Jiang Z., Wang F. Structure and properties of  $ZrO_2$  ceramic coatings on AZ91D Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 2. P. 555–558.
68. Wu D., Liu X., Lu K., Zhang Y., Wang H. Influence of  $C_3H_8O_3$  in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, № 16. P. 7115–7120.
69. Guo H.F., An M.Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 246, № 1–3. P. 229–238.
70. Guo H., An M., Xu S., Huo H. Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 485, № 1–2. P. 53–58.
71. Su P., Wu X., Guo Y., Jiang Z. Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 475, № 1–2. P. 773–777.
72. Liang J., Hu L., Hao J. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, № 10. P. 4490–4496.
73. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206, № 7. P. 1990–1997.
74. Zhang P., Nie X., Hu H., Liu Y. TEM analysis and tribological properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a magnesium engine AJ62 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, № 5. P. 1508–1514.
75. Tang H., Sun Q., Xin T., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of  $Co(CH_3COO)_2$  concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // *Current Applied Physics*. 2012. Vol. 12, № 1. P. 284–290.
76. Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol // *Materials and Corrosion*. 2009. Vol. 60, № 11. P. 865–870.
77. Duan H., Yan C., Wang F. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 15. P. 5002–5009.
78. Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Gnednikov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // *Physics Procedia*. 2012. Vol. 23. P. 90–93.
79. Jin F., Chu P.K., Xu G., Zhao J., Tang D., Tong H. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 435–436. P. 123–126.
80. Bala Srinivasan P., Liang J., Balajee R.G., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, № 12. P. 3928–3935.
81. Gnednikov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnednikov A.S. Composite protective coatings on nitinol surface // *Materials and Manufacturing Processes*. 2008. Vol. 23, № 8. P. 879–883.
82. Jönsson M., Persson D. The influence of the microstructure on the atmospheric corrosion behaviour of magnesium alloys AZ91D and AM50 // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 3. P. 1077–1085.
83. Zeng R.C., Zhang F., Lan Z.D., Cui H.Z., Han E.H. Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium-aluminium alloys // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 452–459.
84. Ivanou D.K., Starykevich M., Lisenkov A.D., Zheludkevich M.L., Xue H.B., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 73. P. 300–308.
85. Lohregel M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // *Materials Science and Engineering R*. 1993. Vol. 11, № 6. P. 243–294.
86. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 82. P. 58–66.
87. Gnednikov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. P. 348–354.

88. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 753–769.
89. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122, № 2–3. P. 73–93.
90. FUNCOAT [Electronic resource]. URL: <https://hzg.de/ms/funcoat/> (accessed: 12.03.2020).
91. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Kovryanov A.N., Scorobogatova T.M., Gordienko P.S. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 123, № 1. P. 24–28.
92. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Gordienko P.S., Iwatsubo S., Matsui A. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 145, № 1–3. P. 146–151.
93. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, № 14. P. 2316–2322.
94. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Skorobogatova T.M., Gordienko P.S. Properties of coatings formed on titanium by microarc oxidation in hypophosphite-aluminate electrolytes // *Russian Journal of Electrochemistry*. 1998. Vol. 34, № 9. P. 940–945.
95. Gnedenkov S., Sinebryukhov S. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloys // *Composite Interfaces*. 2009. Vol. 16, № 4. P. 387–405.
96. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206, № 22. P. 4692–4703.
97. Kurze P., Banerjee D., Kletke H.-J. Pat. US 5385662A. Method of producing oxide ceramic layers on barrier layer-forming metals and articles produced by the method. 1992.
98. Kurze P., Kletke H.-J. Pat. US 5487825A. Method of producing articles of aluminum, magnesium or titanium with an oxide ceramic layer filled with fluorine polymers. 1996. № 5.
99. Ardelean H., Frateur I., Zanna S., Atrens A., Marcus P. Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 12. P. 3030–3038.
100. Ma Y., Nie X., Northwood D.O., Hu H. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 494, № 1–2. P. 296–301.
101. Heimreid K. Pat. US 4978342. Exudate-absorptive, adhesive-backed dermal patch for use while collecting a blood sample. 1990.
102. Friedrich H.E., Mordike B.L. *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. 677 p.
103. Habermann C.E., Garrett D.S. Pat. US 4668347. Anticorrosive coated rectifier metals and their alloys. 1987.
104. Umehara H., Terauchi S., Takaya M. Structure and corrosion behavior of conversion coatings on magnesium alloys // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ., 2000. Vol. 350–351. P. 273–282.
105. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5470664. Hard anodic coating for magnesium alloys // *Metal Finishing*. 1996. Vol. 94, № 9. P. 101.
106. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5264113. Two-step electrochemical process for coating magnesium alloys. 1991.
107. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5266412. Coated magnesium alloys. 1992.
108. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R. Pat. US 5240589. Two-step chemical/electrochemical process for coating magnesium alloys. 1992.
109. Schenkel J.L. Pat. US 6495267B1. Anodized magnesium or magnesium alloy piston and method for manufacturing the same. 2002.
110. Lavrushin G.A., Gnedenkov S.V., Gordienko P.S., Sinebryukhov S.L. Cyclic strength of titanium alloys, anodized under micro-arc conditions, in sea water // *Protection of Metals*. 2002. Vol. 38, № 4. P. 363–365.
111. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscale composite layer-electrolyte interface // *Protection of Metals*. 2007. Vol. 43, № 7. P. 667–673.
112. Arrabal R., Mingo B., Pardo A., Matykina E., Mohedano M., Merino M.C., Rivas A., Maroto A. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91 // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 97. P. 38–48.

113. Wu X., Su P., Jiang Z., Meng S. Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 3. P. 808–812.
114. Madhan Kumar A., Hwan Kwon S., Chul Jung H., Park Y.H., Kim H.J., Shin K.S. Fabrication and electrochemical corrosion behavior of PEO coatings on strip-cast AZ31Mg alloy in 3.5% NaCl Solution // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2014. Vol. 53, № 23. P. 9703–9713.
115. Li Z., Yuan Y., Sun P., Jing X. Ceramic coatings of LA141 alloy formed by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 9. P. 3682–3690.
116. Chen M., Ma Y., Hao Y. Local arc discharge mechanism and requirements of power supply in micro-arc oxidation of magnesium alloy // *Frontiers of Mechanical Engineering in China*. 2010. Vol. 5, № 1. P. 98–105.
117. Gao Y., Yerokhin A., Parfenov E., Matthews A. Application of voltage pulse transient analysis during plasma electrolytic oxidation for assessment of characteristics and corrosion behaviour of Ca- and P-containing coatings on magnesium // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 149. P. 218–230.
118. Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 254–262.
119. B P C., Rao P. Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061 Aluminum-15%(v) SiC(P) composite – Green approach // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 168. P. 337–345.
120. Wang S., Gu Y., Geng Y., Liang J., Zhao J., Kang J. Investigating local corrosion behavior and mechanism of MAO coated 7075 aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 826. P. 153976.
121. Khan M.F., Kumar A.M., Ul-Hamid A., Al-Hems L.M. Achieving non-adsorptive anodized film on Al-2024 alloy: Surface and electrochemical corrosion investigation // *Surfaces and Interfaces*. 2019. Vol. 15. P. 78–88.
122. Hariprasad S., Varma A., Saikiran A., Arun S., Parfenov E.V., Rameshbabu N. Influence of pulse frequency on the morphological and corrosion characteristics of the plasma electrolytic oxidized ZM21 magnesium alloy // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 39. P. 1456–1464.
123. Mena-Morcillo E., Velela L. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, № 3. P. 667–675.
124. Zai W., Zhang X., Su Y., Man H.C., Li G., Lian J. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 397. P. 125919.
125. Yan M., Gelling V.J., Hinderliter B.R., Battocchi D., Tallman D.E., Bierwagen G.P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 8. P. 2636–2642.
126. Isaacs H.S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 28, № 6. P. 547–558.
127. Krawiec H., Vignal V., Oltra R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions // *Electrochemistry Communications*. 2004. Vol. 6, № 7. P. 655–660.
128. Penney D.J., Sullivan J.H., Worsley D.A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn–Al alloy galvanising coatings // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 3. P. 1321–1339.
129. Little B., Wagner P., Ray R. New experimental techniques in the study of MIC // *Proceedings of Corrosion/97 Research Topical Symposia*, New Orleans, Mar., 1997. P. 31–51.
130. Uchida H., Yamashita M., Inoue S., Koterazawa K. In-situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 319–321. P. 496–500.
131. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 225. P. 112–118.
132. Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Taryba M.G., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 19. P. 5401–5406.
133. Kirkland N.T., Williams G., Birbilis N. Observations of the galvanostatic dissolution of pure magnesium // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 65. P. 5–9.
134. Alvarez-Pampliega A., Lamaka S.V., Taryba M.G., Madani M., De Strycker J., Tourwé E., Ferreira M.G.S., Terryn H. Cut-edge corrosion study on painted aluminum rich metallic coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 61. P. 107–117.

135. Raps D., Hack T., Wehr J., Zheludkevich M.L., Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Nuyken O. Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024 // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 5. P. 1012–1021.
136. Simões A.M., Bastos A.C., Ferreira M.G., González-García Y., González S., Souto R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 2. P. 726–739.
137. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyalyi I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Pt 1: Specificity of development // *Materials. Multidisciplinary Digital Publ. Inst.*, 2018. Vol. 11, № 10. P. 2053.
138. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyalyi I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Pt 2: Coating protection // *Materials. Multidisciplinary Digital Publ. Inst.*, 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177.
139. Tang X., Cheng Y.F. Micro-electrochemical characterization of the effect of applied stress on local anodic dissolution behavior of pipeline steel under near-neutral pH condition // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 1499–1505.
140. Montemor M.F., Trabelsi W., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Bastos A.C., Ferreira M.G.S. The synergistic combination of bis-silane and CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 5913–5922.
141. Jaffe L.F., Nuccitelli R. An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents // *Journal of Cell Biology*. 1974. Vol. 63, № 2. P. 614–628.
142. Sekine I., Suzuki T., Yuasa M., Handa K., Takaoka K., Silao L. Evaluation of deterioration of organic coated steels in CO<sub>2</sub> absorption process by electrochemical measurement methods // *Progress in Organic Coatings*. 1997. Vol. 31, № 1–2. P. 185–191.
143. Bates S.J., Gosden S.R., Sargeant D.A. Design and development of scanning reference electrode technique for investigation of pitting corrosion in FV 448 gas turbine disc steel // *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. 1989. Vol. 5, № 4. P. 356–361.
144. Evans U.R. Researches into the electrochemical character of corrosion // *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1940. Vol. 141. P. 219–224.
145. Ivanou D.K., Yasakau K.A., Kallip S., Lisenkov A.D., Starykevich M., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active corrosion protection coating for a ZE41 magnesium alloy created by combining PEO and sol-gel techniques // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 15. P. 12553–12560.
146. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. P. 109254.
147. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8Ca alloy in physiological solutions // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.027>
148. Tallman D.E., He J., Gelling V.J., Bierwagen G.P., Wallace G.G. Scanning vibrating electrode studies of electroactive conducting polymers on active metals. 2003. P. 228–253.
149. Deshpande K.B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 9. P. 2819–2826.
150. Гнеденков А.С. Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов: дис. ... д-ра хим. наук. 2021. Владивосток, Институт химии ДВО РАН.
151. Snihirova D., Taryba M., Lamaka S. V., Montemor M.F. Corrosion inhibition synergies on a model Al-Cu-Mg sample studied by localized scanning electrochemical techniques // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 408–417.
152. Bouali A.C., Bastos A.C., Lamaka S.V., Serdechnova M., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Evaporation of electrolyte during SVET measurements: The scale of the problem and the solutions // *Electroanalysis*. 2019. Vol. 31, № 11. P. 2290–2298.
153. Montemor M.F., Snihirova D.V., Taryba M.G., Lamaka S.V., Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Kordas G.C., Tedim J., Kuznetsova A., et al. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 60. P. 31–40.
154. Nazarov V.A., Taryba M.G., Zdrachek E.A., Andronchik K.A., Egorov V.V., Lamaka S.V. Sodium- and chloride-selective microelectrodes optimized for corrosion studies // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. Vol. 706. P. 13–24.

155. Taryba M.G., Lamaka S.V. Plasticizer-free solid-contact pH-selective microelectrode for visualization of local corrosion // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. Vol. 725. P. 32–38.
156. Scott Lillard R. Scanning Electrode Techniques for investigating near-surface solution current densities // *Analytical methods in corrosion science and engineering* / ed. Marcus P., Mansfeld F. CRC Press, Boca Raton, 2005. P. 571–604.
157. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., Toews S., Grundmeier G. The combined use of Scanning Vibrating Electrode Technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, № 12. P. 4475–4488.
158. Kochian L. V., Shaff J.E., Kührtreiber W.M., Jaffe L.F., Lucas W.J. Use of an extracellular, ion-selective, vibrating microelectrode system for the quantification of  $K^+$ ,  $H^+$ , and  $Ca^{2+}$  fluxes in maize roots and maize suspension cells // *Planta*. Springer-Verlag, 1992. Vol. 188, № 4. P. 601–610.
159. Walker J.L. Ion specific liquid ion exchanger microelectrodes // *Analytical Chemistry*. 1971. Vol. 43, № 3. P. 89A–93A.
160. Lamaka S., Souto R.M., Ferreira M.G.S. In-situ visualization of local corrosion by Scanning Ion-selective Electrode Technique (SIET) // *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. 2010. Vol. 3. P. 2162–2173.
161. Lamaka S.V., Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Monitoring local spatial distribution of  $Mg^{2+}$ , pH and ionic currents // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, № 2. P. 259–262.
162. Zhao M., Li J., He G., Xie H., Fu Y. An investigation of the effect of a magnetic field on the phosphate conversion coating formed on magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 282. P. 499–505.
163. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anti-corrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 55, № 1. P. 131–141.
164. Dolgikh O., Demeter A., Lamaka S.V., Taryba M., Bastos A.C., Quevedo M.C., Deconinck J. Simulation of the role of vibration on Scanning Vibrating Electrode Technique measurements close to a disc in plane // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 203. P. 379–387.
165. Lamaka S.V., Taryba M., Montemor M.F., Isaacs H.S., Ferreira M.G.S. Quasi-simultaneous measurements of ionic currents by vibrating probe and pH distribution by ion-selective microelectrode // *Electrochemistry Communications*. 2011. Vol. 13, № 1. P. 20–23.
166. Lamaka S.V., Gonzalez J., Mei D., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L. Local pH and its evolution near Mg alloy surfaces exposed to simulated body fluids // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. Vol. 5, № 18. P. 1800169.
167. Snihirova D., Lamaka S. V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 11. P. 3011–3022.
168. Córdoba L.C., Marques A., Taryba M., Coradin T., Montemor F. Hybrid coatings with collagen and chitosan for improved bioactivity of Mg alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 341. P. 103–113.
169. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 245. P. 89–96.
170. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. P. 269–278.
171. McMurray H.N., Williams D., Worsley D.A. Artifacts induced by large-amplitude probe vibrations in localized corrosion measured by SVET // *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. Vol. 150, № 12. P. B567.
172. Worsley D.A., McMurray H.N., Sullivan J.H., Williams I.P. Quantitative assessment of localized corrosion occurring on galvanized steel samples using the Scanning Vibrating Electrode Technique // *Corrosion*. 2004. Vol. 60, № 5. P. 437–447.
173. Souto R.M., González-García Y., Bastos A.C., Simões A.M. Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 12. P. 4568–4580.
174. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications. 2018. 528 p.
175. Isaacs H.S., Kendig M.W. Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique // *Corrosion*. 1980. Vol. 36, № 6. P. 269–274.
176. Lillard R.S., Moran P.J., Isaacs H.S. A novel method for generating quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*. 1992. Vol. 139, № 4. P. 1007–1012.

177. Zou F., Thierry D., Isaacs H.S. A high-resolution probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements // *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144, № 6. P. 1957–1965.
178. Annergren I., Thierry D., Zou F. Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels // *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1208–1215.
179. Annergren I., Zou F., Thierry D. Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth // *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44, № 24. P. 4383–4393.
180. Zou F., Thierry D. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42, № 20–22. P. 3293–3301.
181. Zhong C., Tang X., Cheng Y.F. Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, № 14. P. 4740–4747.
182. Dong C.F., Fu A.Q., Li X.G., Cheng Y.F. Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 54, № 2. P. 628–633.
183. Jorcin J.-B., Aragon E., Merlatti C., Pèbère N. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48, № 7. P. 1779–1790.
184. Philippe L.V.S., Walter G.W., Lyon S.B. Investigating localized degradation of organic coatings // *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. Vol. 150, № 4. P. B111.
185. Dong C.F., Sheng H., An Y.H., Li X.G., Xiao K., Cheng Y.F. Corrosion of 7A04 aluminum alloy under defected epoxy coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy // *Progress in Organic Coatings*. 2010. Vol. 67, № 3. P. 269–273.
186. Huang V.M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pèbère N., Tribollet B. The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode // *Journal of The Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, № 2. P. C81.
187. Huang V.M.-W., Vivier V., Frateur I., Orazem M.E., Tribollet B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior // *Journal of The Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, № 2. P. C89.
188. Huang V.M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pèbère N., Tribollet B. The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions // *Journal of The Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, № 2. P. C99.
189. Frateur I., Huang V.M., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V. Experimental issues associated with measurement of local electrochemical impedance // *Journal of The Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, № 12. P. C719.
190. Frateur I., Huang V.M.-W., Orazem M.E., Pèbère N., Tribollet B., Vivier V. Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, № 25. P. 7386–7395.
191. Ott B., Boerio-Goates J. *Chemical thermodynamics: Advanced applications*. Elsevier, 2000. 260 p.
192. Perrault G.G. *Magnesium* // *Encyclopedia of electrochemistry of the elements* / ed. Bard A.J. N.-Y.: Marcel Dekker, 1978. P. 263–319.
193. Wall F. *Chemical thermodynamics : a course of study*. 2. ed. San Francisco; London: Freeman W.H. & Comp., 1965. 460 p.
194. Weast R.C. *Handbook of chemistry and physics*. Section F. / ed. Weast R.C. CRC Press, 1976. 2390 p.
195. Alves H., Koster U., Aghion E., Eliezer D. Environmental behavior of magnesium and magnesium alloys // *Materials Technology*. 2001. Vol. 16, № 2. P. 110–126.
196. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nisancioglu K. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39, № 8. P. 1397–1414.
197. Perrault G.G. The potential-pH diagram of the magnesium-water system // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1974. Vol. 51, № 1. P. 107–119.
198. Song G., Atrens A., Stjohn D., Nairn J., Li Y. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39, № 5. P. 855–875.
199. Pourbaix M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2nd ed. Houston, Texas: National Assoc. of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
200. Avedesian M.M., Baker H. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys* / ed. Avedesian M.M., Baker H. S.I.: ASM International, 1999. 322 p.
201. Song G., Atrens A., St. John D., Wu X., Nairn J. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39, № 10–11. P. 1981–2004.
202. Ferrando W.A. Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites // *Journal Engineering Materials*. 1989. Vol. 11. P. 299–313.

203. Makar G.L., Kruger J. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys // *Journal of The Electrochemical Society*. 1990. Vol. 137, № 2. P. 414–421.
204. Froats A., Aune T.K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J. Corrosion of Mg and Mg alloys // *Metals Handbook*. Vol. 13. Corrosion. 9th ed. ASM International, 1987. P. 740–754.
205. Song G.-L., Cao C.-N., Lin H.-C. A kinetic model for the potential oscillation phenomenon of mild steel in conc.  $H_2SO_4$  // *Corrosion Science*. 1994. Vol. 36, № 9. P. 1491–1497.
206. Song G., Cao C.-N., Chen S.-H. A study on transition of iron from active into passive state // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, № 2. P. 323–339.
207. Fuggle J.C., Watson L.M., Fabian D.J., Affrossman S. X-ray photoelectron studies of the reaction of clean metals (Mg, Al, Cr, Mn) with oxygen and water vapour // *Surface Science*. 1975. Vol. 49, № 1. P. 61–76.
208. Peng X.D., Barteau M.A. Characterization of oxide layers on Mg(0001) and comparison of  $H_2O$  adsorption on surface and bulk oxides // *Surface Science*. 1990. Vol. 233, № 3. P. 283–292.
209. Splinter S.J., McIntyre N.S., Lennard W.N., Griffiths K., Palumbo G. An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature // *Surface Science*. 1993. Vol. 292, № 1–2. P. 130–144.
210. Splinter S.J., McIntyre N. The initial interaction of water vapour with Mg–Al alloy surfaces at room temperature // *Surface Science*. 1994. Vol. 314, № 2. P. 157–171.
211. Bradford P., Case B., Dearnaley G., Turner J., Woolsey I. Ion beam analysis of corrosion films on a high magnesium alloy (Magnox Al 80) // *Corrosion Science*. 1976. Vol. 16, № 10. P. 747–766.
212. Baliga C.B., Tsakiospolous P. Design of Mg alloys with improved corrosion properties // *Magnesium alloys and their applications: Conference proceedings*. Garmich Partenkirchen, 1992. P. 119–126.
213. Fournier V., Marcus P., Olefjord I. Oxidation of magnesium // *Surface and Interface Analysis*. 2002. Vol. 34, № 1. P. 494–497.
214. Song G., Atrens A., Wu X., Zhang B. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride // *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40, № 10. P. 1769–1791.
215. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 5. P. 1292–1305.
216. Liu M., Zanna S., Ardelean H., Frateur I., Schmutz P., Song G., Atrens A., Marcus P. A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics:  $Al_3Mg_2$  and  $Mg_{17}Al_{12}$  // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 5. P. 1115–1127.
217. McIntyre N.S., Chen C. Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions // *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40, № 10. P. 1697–1709.
218. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nisancioğlu K. Morphology and structure of oxide films formed on magnesium by exposure to air and water // *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. Vol. 142, № 10. P. 3320–3322.
219. Vermilyea D.A., Kirk C.F. Studies of inhibition of magnesium corrosion // *Journal of The Electrochemical Society*. 1969. Vol. 116, № 11. P. 1487.
220. Pilling N.B., Bedworth R.E. The oxidation of metals at high temperatures // *Journal of the Institute of Metals*. 1923. Vol. 29. P. 529–582.
221. Shaw A. Corrosion of magnesium and magnesium-base alloys // *ASM Handbook / ed. Cramer S.D., Covino B.S.* ASM International, 2003. P. 692–696.
222. Yao H., Li Y., Wee A.T. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg // *Applied Surface Science*. 2000. Vol. 158, № 1–2. P. 112–119.
223. Schmutz P., Guillaumin V., Lillard R.S., Lillard J.A., Frankel G.S. Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium // *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. Vol. 150, № 4. P. B99.
224. James W.J., Straumanis M.E., Bhatia B.K., Johnson J.W. The difference effect on magnesium dissolving in acids // *Journal of The Electrochemical Society*. 1963. Vol. 110, № 11. P. 1117–1120.
225. James W.J., Straumanis M.E., Johnson J. Anodic disintegration of metals undergoing electrolysis in aqueous salt solutions // *Corrosion*. 1967. Vol. 23, № 1. P. 15–23.
226. Straumanis M.E. Uncommon valency ions and the difference effect // *Journal of The Electrochemical Society*. 1958. Vol. 105, № 5. P. 284–286.
227. Straumanis M.E., Bhatia B.K. Disintegration of magnesium while dissolving anodically in neutral and acidic solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. 1963. Vol. 110, № 5. P. 357–360.

228. Song G., Bowles A.L., StJohn D.H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 366, № 1. P. 74–86.
229. Song G., Hapugoda S.U., Ricketts N.J., Dias-Jayasinha S., Frost M., Polinghome K. Influences of environmental temperature and humidity on the degradation of the surfaces of magnesium alloys // *Proceedings of the 1st International Light Metals Technology 2003*. Brisbane CRC for CAST Metals Manufacturing, 2003. P. 389–392.
230. Glicksman R. Anodic dissolution of magnesium alloys in aqueous salt solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. 1959. Vol. 106, № 2. P. 83.
231. Atrens A., Dietzel W. The negative difference effect and unipositive Mg+ // *Advanced Engineering Materials*. 2007. Vol. 9, № 4. P. 292–297.
232. Hur B.Y., Kim K.W. A new method for evaluation of pitting corrosion resistance of magnesium alloys // *Corrosion Reviews*. 1998. Vol. 16 (1/2). P. 85–94.
233. Baril G., Pébère N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions // *Corrosion Science*. 2001. Vol. 43, № 3. P. 471–484.
234. Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U., Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2005. Vol. 7, № 8. P. 659–693.
235. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 466, № 1–2. P. 18–31.
236. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Stress corrosion cracking in magnesium alloys: Characterization and prevention // *Jom*. 2007. Vol. 59, № 8. P. 49–53.
237. Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2011. Vol. 13, № 1–2. P. 11–18.
238. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Stress Corrosion Cracking (SCC) in Mg-Al alloys studied using compact specimens // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, № 5. P. 453–458.
239. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Comparison of the linearly increasing stress test and the constant extension rate test in the evaluation of transgranular stress corrosion cracking of magnesium // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 472, № 1–2. P. 97–106.
240. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Fractography of stress corrosion cracking of Mg–Al alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. Vol. 39, № 5. P. 1157–1173.
241. Shrestha S. Magnesium and surface engineering // *Surface Engineering*. 2010. Vol. 26, № 5. P. 313–316.
242. Wu C.Y., Zhang J. State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2011. Vol. 21, № 4. P. 892–902.
243. Kainer K.U. *Magnesium alloys and technology*. Weinheim; Cambridge: Wiley-VCH, 2003. 285 p.
244. Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol // *Materials and Corrosion*. 2009. Vol. 60, № 11. P. 865–870.
245. Cai J., Cao F., Chang L., Zheng J., Zhang J., Cao C. The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 8. P. 3804–3811.
246. Song Y.L., Liu Y.H., Yu S.R., Zhu X.Y., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254, № 10. P. 3014–3020.
247. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 4. P. 1696–1701.
248. Song G., Atrens A., Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D // *Corrosion Science*. 1998. Vol. 41, № 2. P. 249–273.
249. Dargusch M.S., Easton M.A., Zhu S.M., Wang G. Elevated temperature mechanical properties and microstructures of high pressure die cast magnesium AZ91 alloy cast with different section thicknesses // *Materials Science and Engineering: A*. 2009. Vol. 523, № 1–2. P. 282–288.
250. Song G.L., Atrens A. Magnesium corrosion mechanisms // *Corrosion Science and Technology*. 2002. Vol. 31 (2). P. 103–115.
251. Song G., StJohn D. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ // *Journal of Light Metals*. 2002. Vol. 2, № 1. P. 1–16.

252. Ambat R., Aung N.N., Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2000. Vol. 42, № 8. P. 1433–1455.
253. Lunder O., Lein J.E., Aune T.K., Nisancioglu K. The role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 // *Corrosion*. 1989. Vol. 45, № 9. P. 741–748.
254. Song G., StJohn D. Corrosion performance of magnesium alloys MEZ and AZ91 // *International Journal of Cast Metals Research*. 2000. Vol. 12, № 6. P. 327–334.
255. Cao F., Song G.-L., Atrens A. Corrosion and passivation of magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 835–845.
256. Skar J.I., Albright D. Emerging trends in corrosion protection of magnesium die-castings // *TMS Annual Meeting*. Springer, Cham, 2002. P. 255–261.
257. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Heterostructure properties study by Scanning electrochemical techniques // 18th International Corrosion Congress 2011. 2011. Vol. 1. P. 577–583.
258. Sinebryukhov S.L., Sidorova M. V., Egorkin V.S., Nedorozov P.M., Ustinov A.Y., Volkova E.F., Gnedenkov S.V. Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. Vol. 48, № 6. P. 678–687.
259. Yang Q., Jiang B., Li X., Dong H., Liu W., Pan F. Microstructure and mechanical behavior of the Mg-Mn-Ce magnesium alloy sheets // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2014. Vol. 2, № 1. P. 8–12.
260. Makar G.L., Kruger J. Corrosion of magnesium // *International Materials Reviews*. 1993. Vol. 38, № 3. P. 138–153.
261. Eaves D., Williams G., McMurray H.N. Inhibition of self-corrosion in magnesium by poisoning hydrogen recombination on iron impurities // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 79. P. 1–7.
262. Volkova E.F. Effect of iron impurity on the phase composition, structure and properties of magnesium alloys containing manganese and aluminum // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59, № 3–4. P. 154–160.
263. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sergienko V.I. Corrosion monitoring of PEO-pretreated magnesium alloys // *Corrosion Science and Technology – Korea*. 2017. Vol. 16, № 3. P. 151–159.
264. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 1999. Vol. 1, № 1. P. 11–33.
265. Tang H., Xin T., Sun Q., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of FeSO<sub>4</sub> concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 24. P. 10839–10844.
266. Luo H., Cai Q., He J., Wei B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9, № 6. P. 1341–1346.
267. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, № 5. P. 2135–2143.
268. Chen F., Zhou H., Yao B., Qin Z., Zhang Q. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, № 9-11 Spec. Iss. P. 4905–4908.
269. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., et al. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 808. P. 151629.
270. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического окислирования // *Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5 (153). P. 35–46.
271. Garcia C., Martin F., Tiedra P., Blanco Y., Lopez M. Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical micell // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. P. 1184–1194.
272. Bertolini R., Bruschi S., Ghiotti A., Pezzato L., Dabalà M. Large strain extrusion machining of magnesium alloys for biomedical applications // *Procedia CIRP*. 2018. Vol. 71. P. 105–110.
273. Bruschi S., Bertolini R., Ghiotti A., Savio E., Guo W., Shivpuri R. Machining-induced surface transformations of magnesium alloys to enhance corrosion resistance in human-like environment // *CIRP Annals*. Elsevier, 2018. Vol. 67, № 1. P. 579–582.
274. Shi Z., Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, № 1. P. 226–246.
275. Cao F., Shi Z., Hofstetter J., Uggowitzer P.J., Song G., Liu M., Atrens A. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub> // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 75. P. 78–99.

276. Zahrani E.M., Alfantazi A.M. Hot corrosion of Inconel 625 wrought alloy and weld overlay on carbon steel by gas metal arc welding in  $47\text{PbSO}_4\text{-}23\text{ZnO-}13\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-}7\text{PbCl}_2\text{-}5\text{CdO-}5\text{Fe}_2\text{O}_3$  molten salt mixture // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 183. P. 109348.
277. Jegdić B., Dražić D.M., Popić J.P. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 50. P. 1235–1244.
278. Meng G.Z., Zhang C., Cheng Y.F. Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 11. P. 3116–3122.
279. Jangde A., Kumar S., Blawert C. Influence of glycerol on plasma electrolytic oxidation coatings evolution and on corrosion behaviour of coated AM50 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 157. P. 220–246.
280. Yagi S., Kuwabara K., Fukuta Y., Kubota K., Matsubara E. Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 73. P. 188–195.
281. Overview of mechanical testing standards // *CSM Instruments Applications Bulletin*. no. 18 / ed. N. Randall. 2002. P. 3.
282. Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.
283. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Influence of plasma electrolytic oxidation on mechanical characteristics of NiTi alloy // *Surface Engineering*. 2009. Vol. 25, № 8. P. 565–569.
284. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S., Vyalyiy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 213. P. 149–153.
285. Патент РФ 2316357. Способ получения биосовместимых фторполимерных покрытий на изделиях из титанола / Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Пузь А.В., Гнеденков А.С., Гнеденков С.В. № 2006131389/15; заявл. 31.08.2006; опубл. 10.02.2008, Бюл. № 4.
286. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Неретин П.В., Ситников А.В., Стогней О.В. Электрическое сопротивление аморфных нанокompозитов (CoTaNb)+ (SiO<sub>2</sub>) // *Альтернативная энергетика и экология*. 2002. Vol. 2. P. 7–14.
287. Atrens A., Song G.-L., Cao F., Shi Z., Bowen P.K. Advances in Mg corrosion and research suggestions // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1, № 3. P. 177–200.
288. Atrens A., Song G.-L.G.L., Liu M., Shi Z., Cao F., Dargusch M.S.S. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17, № 4. P. 400–453.
289. Qiao Z., Shi Z., Hort N., Zainal Abidin N.I., Atrens A. Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 61. P. 185–207.
290. Cao F., Zhao C., You J., Hu J., Zheng D., Song G.L. The inhibitive effect of artificial seawater on magnesium corrosion // *Advanced Engineering Materials*. 2019. Vol. 21, № 8. P. 1900363.
291. Zhang C., Wu L., Liu H., Huang G., Jiang B., Atrens A., Pan F. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Sc binary alloys in 3.5 wt.% NaCl solution // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 174. P. 108831.
292. Zhao M.C., Liu M., Song G., Atrens A. Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 7. P. 1939–1953.
293. Zhao M.C., Schmutz P., Brunner S., Liu M., Song G. ling, Atrens A. An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 6. P. 1277–1292.
294. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 175–185.
295. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I., Gnedenkov A.S. Composite peo-coatings as defence against corrosion and wear: A review // *Corrosion Science and Technology*. Corrosion Science Society of Korea, 2019. Vol. 18, № 5. P. 212–219.
296. Gnedenkov A.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Mashtalyar D.V. Possibility of using magnesium alloys for the equipment for offshore structures // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2015. Vol. 2015-Janua. P. 74–80.
297. Chaligaonkar R. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 26. P. 1060–1071.
298. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2018. Vol. 6, № 1. P. 23–43.

299. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, № 11. P. 4561–4573.
300. Mordike B., Ebert T. Magnesium: Properties – applications – potential // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 302, № 1. P. 37–45.
301. Francis A., Yang Y., Boccaccini A.R. A new strategy for developing chitosan conversion coating on magnesium substrates for orthopedic implants // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 466. P. 854–862.
302. Abdal-hay A., Dewidar M., Lim J.K. Biocorrosion behavior and cell viability of adhesive polymer coated magnesium based alloys for medical implants // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 261. P. 536–546.
303. Park J., Han H.-S., Park J., Seo H., Edwards J., Kim Y.-C., Ok M.-R., Seok H.-K., Jeon H. Corrosion behavior of biodegradable Mg-based alloys via femtosecond laser surface melting // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 448. P. 424–434.
304. Zhang L.-C., Xu M., Hu Y.-D., Gao F., Gong T., Liu T., Li X., Pan C.-J. Biofunctionalization of biodegradable magnesium alloy to improve the in vitro corrosion resistance and biocompatibility // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 451. P. 20–31.
305. Ma C., Peng G., Nie L., Liu H., Guan Y. Laser surface modification of Mg-Gd-Ca alloy for corrosion resistance and biocompatibility enhancement // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 445. P. 211–216.
306. Galvin E., Jaiswal S., Lally C., MacDonald B., Duffy B. In vitro corrosion and biological assessment of bioabsorbable WE43 Mg alloy specimens // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2017. Vol. 1, № 1. P. 8.
307. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2015. Vol. 87. P. 1–57.
308. Boyle C., Kim I.Y. Three-dimensional micro-level computational study of Wolff's law via trabecular bone remodeling in the human proximal femur using design space topology optimization // *Journal of Biomechanics*. 2011. Vol. 44, № 5. P. 935–942.
309. Jang I.G., Kim I.Y. Computational study of Wolff's law with trabecular architecture in the human proximal femur using topology optimization // *Journal of Biomechanics*. 2008. Vol. 41, № 11. P. 2353–2361.
310. Tsubota Ken-ichi, Suzuki Y., Yamada T., Hojo M., Makinouchi A., Adachi T. Computer simulation of trabecular remodeling in human proximal femur using large-scale voxel FE models: Approach to understanding Wolff's law // *Journal of Biomechanics*. 2009. Vol. 42, № 8. P. 1088–1094.
311. Barak M.M., Lieberman D.E., Hublin J.-J. A Wolff in sheep's clothing: Trabecular bone adaptation in response to changes in joint loading orientation // *Bone*. 2011. Vol. 49, № 6. P. 1141–1151.
312. Witte F., Fischer J., Nellesen J., Vogt C., Vogt J., Donath T., Beckmann F. In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442 // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1792–1799.
313. Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. Vol. 12, № 5–6. P. 63–72.
314. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 89. P. 92–193.
315. Yamamoto A., Hiromoto S. Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro // *Materials Science and Engineering: C*. 2009. Vol. 29, № 5. P. 1559–1568.
316. Coelho M.J., Trigo Cabral A., Fernandes M.H. Human bone cell cultures in biocompatibility testing. Pt I: Osteoblastic differentiation of serially passaged human bone marrow cells cultured in  $\alpha$ -MEM and in DMEM // *Biomaterials*. 2000. Vol. 21, № 11. P. 1087–1094.
317. Wagener V., Virtanen S. Protective layer formation on magnesium in cell culture medium // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 63. P. 341–351.
318. Yang H., Xia K., Wang T., Niu J., Song Y., Xiong Z., Zheng K., Wei S., Lu W. Growth, in vitro biodegradation and cytocompatibility properties of nano-hydroxyapatite coatings on biodegradable magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 672, № 672. P. 366–373.
319. Rettig R., Virtanen S. Composition of corrosion layers on a magnesium rare-earth alloy in simulated body fluids // *Journal of Biomedical Materials Research. Pt A*. 2009. Vol. 88A, № 2. P. 359–369.
320. Wang Y., Lim C.S., Lim C.V., Yong M.S., Teo E.K., Moh L.N. In vitro degradation behavior of M1A magnesium alloy in protein-containing simulated body fluid // *Materials Science and Engineering C*. 2011. Vol. 31, № 3. P. 579–587.

321. Mei D., Lamaka S. V., Gonzalez J., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L. The role of individual components of simulated body fluid on the corrosion behavior of commercially pure Mg // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 147. P. 81–93.
322. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Magnesium in the murine artery: Probing the products of corrosion // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, № 3. P. 1475–1483.
323. Keim S., Brunner J.G., Fabry B., Virtanen S. Control of magnesium corrosion and biocompatibility with biomimetic coatings // *Journal of Biomedical Materials Research. Pt B: Applied Biomaterials*. 2011. Vol. 96B, № 1. P. 84–90.
324. Gu X.N., Zheng Y.F., Chen L.J. Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg–Ca, AZ31, AZ91 alloys // *Biomedical Materials*. 2009. Vol. 4, № 6. P. 065011.
325. Xin Y., Huo K., Tao H., Tang G., Chu P.K. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment // *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 4, № 6. P. 2008–2015.
326. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // *Materials Science and Engineering: B*. 2011. Vol. 176, № 20. P. 1600–1608.
327. Witte F., Reifemath J., Müller P.P., Crostack H.-A., Nellesen J., Bach F.W., Bormann D., Rudert M. Cartilage repair on magnesium scaffolds used as a subchondral bone replacement // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2006. Vol. 37, № 6. P. 504–508.
328. Williams D. New interests in magnesium // *Medical device technology*. 2006. Vol. 17, № 3. P. 9–10.
329. Shaw B., Sikora E., Virtanen S. Fix, heal, and disappear: A new approach to using metals in the human body // *Interface*. 2008. Vol. 17, № 2. P. 45–49.
330. Heublein B., Rohde R., Kaese V., Niemeyer M., Hartung W., Haverich A. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // *Heart (British Cardiac Society)*. 2003. Vol. 89, № 6. P. 651–656.
331. Peuster M., Beerbaum P., Bach F.-W., Hauser H. Are resorbable implants about to become a reality? // *Cardiology in the Young*. 2006. Vol. 16, № 02. P. 107.
332. Erne P., Schier M., Resink T.J. The road to bioabsorbable stents: Reaching clinical reality? // *CardioVascular and Interventional Radiology*. 2006. Vol. 29, № 1. P. 11–16.
333. Zartner P., Buettner M., Singer H., Sigler M. First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: Evaluation of macro and histopathology // *Catheterization and Cardiovascular Interventions*. 2007. Vol. 69, № 3. P. 443–446.
334. Erbel R., Di Mario C., Bartunek J., Bonnier J., de Bruyne B., Eberli F.R., Erne P., Haude M., Heublein B., et al. Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial // *The Lancet*. 2007. Vol. 369, № 9576. P. 1869–1875.
335. Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, № 17. P. 3557–3563.
336. Witte F., Ulrich H., Rudert M., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Pt I: Appropriate inflammatory response // *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2007. Vol. 81A, № 3. P. 748–756.
337. Witte F., Ulrich H., Palm C., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Pt II: Peri-implant bone remodeling // *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2007. Vol. 81A, № 3. P. 757–765.
338. Williams G., Dafydd H.A.-L., McMurray H.N., Birbilis N. The influence of arsenic alloying on the localised corrosion behaviour of magnesium // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 219. P. 401–411.
339. Liu W., Cao F., Xia Y., Chang L., Zhang J. Localized corrosion of magnesium alloys in NaCl solutions explored by scanning electrochemical microscopy in feedback mode // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 132. P. 377–388.
340. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface analytical methods applied to magnesium corrosion // *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 2015. Vol. 87, № 15. P. 7499–7509.
341. Williams G., Birbilis N., McMurray H.N. The source of hydrogen evolved from a magnesium anode // *Electrochemistry Communications*. 2013. Vol. 36. P. 1–5.
342. Zheng X., Liu Q., Ma H., Das S., Gu Y., Zhang L. Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 347. P. 286–296.
343. Montemor M.F., Simões A.M., Carmezim M.J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, № 16. P. 6922–6931.

344. Izquierdo J., Nagy L., Bitter I., Souto R.M., Nagy G. Potentiometric scanning electrochemical microscopy for the local characterization of the electrochemical behaviour of magnesium-based materials // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 87. P. 283–293.
345. Jamali S.S., Moulton S.E., Tallman D.E., Forsyth M., Weber J., Wallace G.G. Applications of scanning electrochemical microscopy (SECM) for local characterization of AZ31 surface during corrosion in a buffered media // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 86. P. 93–100.
346. Mareci D., Bolat G., Izquierdo J., Crimu C., Munteanu C., Antoniac I., Souto R.M. Electrochemical characteristics of bioresorbable binary MgCa alloys in Ringer's solution: Revealing the impact of local pH distributions during in-vitro dissolution // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 60. P. 402–410.
347. Tefashe U.M., Dauphin-Ducharne P., Danaie M., Cano Z.P., Kish J.R., Botton G.A., Mauzeroll J. Localized corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy with an electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, № 10. P. C536–C544.
348. Ma W., Liu Y., Wang W., Zhang Y. Effects of electrolyte component in simulated body fluid on the corrosion behavior and mechanical integrity of magnesium // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 98. P. 201–210.
349. Moravej M., Mantovani D. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: Interests and new opportunities // *International Journal of Molecular Sciences*. 2011. Vol. 12, № 7. P. 4250–4270.
350. Chen X.-B., Li C., Xu D. Biodegradation of Mg–14Li alloy in simulated body fluid: A proof-of-concept study // *Bioactive Materials*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 110–117.
351. Rondelli G., Torricelli P., Fini M., Giardino R. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, № 7. P. 739–744.
352. Bakhsheshi-Rad H.R., Abdellahi M., Hamzah E., Ismail A.F., Bahmanpour M. Modelling corrosion rate of biodegradable magnesium-based alloys: The case study of Mg-Zn-RE-xCa (x = 0, 0.5, 1.5, 3 and 6 wt%) alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 687. P. 630–642.
353. Witecka A., Yamamoto A., Świąszkowski W. Influence of SaOS-2 cells on corrosion behavior of cast Mg-2.0Zn0.98Mn magnesium alloy // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. Vol. 150. P. 288–296.
354. Liu C.L., Wang Y.J., Zeng R.C., Zhang X.M., Huang W.J., Chu P.K. In vitro corrosion degradation behaviour of Mg–Ca alloy in the presence of albumin // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 10. P. 3341–3347.
355. Kim J., Mousa H.M., Park C.H., Kim C.S. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 396. P. 249–258.
356. Hänzli A.C., Gerber I., Schinhammer M., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1824–1833.
357. Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S. Passivity behavior of melt-spun Mg–Y alloys // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, № 28. P. 4197–4204.
358. Niu J., Yuan G., Liao Y., Mao L., Zhang J., Wang Y., Huang F., Jiang Y., He Y., et al. Enhanced biocorrosion resistance and biocompatibility of degradable Mg–Nd–Zn–Zr alloy by brushite coating // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. Vol. 33, № 8. P. 4833–4841.
359. Shangguan Y., Sun L., Wan P., Tan L., Wang C., Fan X., Qin L., Yang K. Comparison study of different coatings on degradation performance and cell response of Mg–Sr alloy // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 69. P. 95–107.
360. Wilke B.M., Zhang L., Li W., Ning C., Chen C., Gu Y. Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. Earle's balance salt solution // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 363. P. 328–337.
361. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 170. P. 108689.
362. Watchrarat K., Korchunjit W., Buranasinsup S., Taylor J., Ritruetchai P., Wongtawan T. MEM &alpha; promotes cell proliferation and expression of bone marrow derived equine mesenchymal stem cell gene markers but depresses differentiation gene markers // *Journal of Equine Veterinary Science*. 2017. Vol. 50. P. 8–14.
363. Wang J., Jang Y., Wan G., Giridharan V., Song G.-L., Xu Z., Koo Y., Qi P., Sankar J., et al. Flow-induced corrosion of absorbable magnesium alloy: In-situ and real-time electrochemical study // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 104. P. 277–289.
364. Miskovic D.M., Pohl K., Birbilis N., Laws K.J., Ferry M. Formation of a phosphate conversion coating on bioresorbable Mg-based metallic glasses and its effect on corrosion performance // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 129. P. 214–225.

365. Bastos A.C., Quevedo M.C., Ferreira M.G.S. Preliminary research on the use of SVET in non-aqueous media // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 202. P. 310–315.
366. Silva E.L., Lamaka S.V., Mei D., Zheludkevich M.L. The reduction of dissolved oxygen during magnesium corrosion // *ChemistryOpen*. 2018. Vol. 7, № 8. P. 664–668.
367. Ammann D. Ion-selective microelectrodes: principles, design, and application. Springer-Verlag, 1986. 346 p.
368. Patko T.A.D. Understanding ion selective sensors. [Online] 2009. 1–52 p. Available from Advanced Sensor Technologies, <http://www.astisensor.com>
369. Mikhelson K.N. Ion-selective electrodes. Springer, 2013. 162 p.
370. Covington A.K. Ion-selective electrode methodology. Vol. I. CRC Press, 2018. 265 p.
371. Wagener V., Virtanen S. Influence of electrolyte composition (simulated body fluid vs. Dulbecco's modified Eagle's medium), temperature, and solution flow on the biocorrosion behavior of commercially pure Mg // *Corrosion*. NACE International, 2017. Vol. 73, № 12. P. 1413–1422.
372. Solon J.G., Killeen S. Decontamination and sterilization // *Surgery (Oxford)*. 2019. Vol. 37, № 1. P. 51–57.
373. Mei D., Lamaka S.V., Feiler C., Zheludkevich M.L. The effect of small-molecule bio-relevant organic components at low concentration on the corrosion of commercially pure Mg and Mg–0.8Ca alloy: An overall perspective // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 153. P. 258–271.
374. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 3. P. 925–936.
375. Gonzalez J., Hou R.Q., Nidadavolu E.P.S., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice // *Bioactive Materials*. 2018. Vol. 3, № 2. P. 174–185.
376. Yamazaki S.I., Kaneko T., Taketomo N., Kano K., Ikeda T. Glucose metabolism of lactic acid bacteria changed by quinone-mediated extracellular electron transfer // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2002. Vol. 66, № 10. P. 2100–2106.
377. Bowen P.K., McNamara C.T., Mills O.P., Drelich J., Goldman J. FIB-TEM study of magnesium corrosion products after 14 days in the murine artery // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2015. Vol. 1, № 10. P. 919–926.
378. Suzuki O. Octacalcium phosphate: Osteoconductivity and crystal chemistry // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 9. P. 3379–3387.
379. Marco I., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Van der Biest O. Degradation testing of Mg alloys in Dulbecco's modified Eagle medium: Influence of medium sterilization // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 62. P. 68–78.
380. Johnston S., Shi Z., Hoe C., Uggowitz P.J., Cihova M., Löffler J.F., Dargusch M.S., Atrens A. The influence of two common sterilization techniques on the corrosion of Mg and its alloys for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. 2018. Vol. 106, № 5. P. 1907–1917.
381. Lamaka S.V., Vaghefnazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 128. P. 224–240.
382. Willumeit R., Fischer J., Feyerabend F., Hort N., Bismayer U., Heidrich S., Mihailova B. Chemical surface alteration of biodegradable magnesium exposed to corrosion media // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7, № 6. P. 2704–2715.
383. Zeng R.-C., Li X.-T., Li S.-Q., Zhang F., Han E.-H. In vitro degradation of pure Mg in response to glucose // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5, № 1. P. 13026.
384. Cui L.-Y., Li X.-T., Zeng R.-C., Li S.-Q., Han E.-H., Song L. In vitro corrosion of Mg–Ca alloy – The influence of glucose content // *Frontiers of Materials Science*. 2017. Vol. 11, № 3. P. 284–295.
385. Li L.-Y., Liu B., Zeng R.-C., Li S.-Q., Zhang F., Zou Y.-H., Jiang H.G., Chen X.-B., Guan S.-K., et al. In vitro corrosion of magnesium alloy AZ31 – a synergetic influence of glucose and Tris // *Frontiers of Materials Science*. 2018. Vol. 12, № 2. P. 184–197.
386. Ascencio M., Pegguleryuz M., Omanovic S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 87. P. 489–503.
387. Mueller W.-D., Lucia Nascimento M., Lorenzo de Mele M.F. Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1749–1755.
388. Astala R., Stott M.J. First principles investigation of mineral component of bone: CO<sub>3</sub> substitutions in hydroxyapatite. *Chemistry of Materials*. 2005, Vol. 17 (16). P. 4125–4133.

389. Hiromoto S., Yamamoto A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54, № 27. P. 7085–7093.
390. Höhn S., Virtanen S., Boccaccini A.R. Protein adsorption on magnesium and its alloys: A review // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 464. P. 212–219.
391. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 168. P. 108552.
392. Chen Y., Yang Y., Zhang T., Zhang W., FuhuiWang, Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L. Interaction effect between different constituents in silicate-containing electrolyte on PEO coatings on Mg alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 825–836.
393. Yoganandan G., Pradeep Premkumar K., Balaraju J.N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 270. P. 249–258.
394. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, № 12. P. 3202–3215.
395. LeRoy R.L. Evaluation of Corrosion Rates from Nonlinear Polarization Data // *Journal of the Electrochemical Society*. 1977. Vol. 124, № 7. P. 1006–1012.
396. Hofstetter J., Martinelli E., Weinberg A.M., Becker M., Mingler B., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. Assessing the degradation performance of ultrahigh-purity magnesium in vitro and in vivo // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 91. P. 29–36.
397. Niu J., Xiong M., Guan X., Zhang J., Huang H., Pei J., Yuan G. The in vivo degradation and bone-implant interface of Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws: 18 months post-operation results // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 113. P. 183–187.
398. Myrissa A., Martinelli E., Szakács G., Berger L., Eichler J., Fischerauer S.F., Kleinhans C., Hort N., Schäfer U., et al. In vivo degradation of binary magnesium alloys – A long-term study // *BioNanoMaterials*. 2016. Vol. 17, № 3–4. P. 121–130.
399. Draxler J., Martinelli E., Weinberg A.M., Zitek A., Irrgeher J., Meischel M., Stanzl-Tschegg S.E., Mingler B., Prohaska T. The potential of isotopically enriched magnesium to study bone implant degradation in vivo // *Acta Biomaterialia*. 2017. Vol. 51. P. 526–536.
400. Lukyanova E., Anisimova N., Martynenko N., Kiselevsky M., Dobatkin S., Estrin Y. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43 // *Materials Letters*. 2018. Vol. 215. P. 308–311.
401. Orazem M.E., Pábre N., Tribollet B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, № 4. P. B129–B136.
402. Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Pardo A., Merino M.C., Rivero E. Stability of plasma electrolytic oxidation coating on titanium in artificial saliva // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2013. Vol. 24, № 1. P. 37–51.
403. Mohedano M., Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Merino M.C. Metal release from ceramic coatings for dental implants // *Dental Materials*. 2014. Vol. 30, № 3. P. e28–e40.
404. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984. Vol. 176, № 1–2. P. 275–295.
405. Hsu C.H., Mansfeld F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance // *Corrosion*. 2001. Vol. 57, № 9. P. 747–748.
406. Hirschorn B., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 21. P. 6218–6227.
407. Gore C.M., White J.O., Wachsman E.D., Thangadurai V. Effect of composition and microstructure on electrical properties and CO<sub>2</sub> stability of donor-doped, proton conducting BaCe<sub>1-(x+y)</sub>Zr<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 7. P. 2363–2373.
408. Hjalmarsson P., Sogaard M., Mogensen M. Electrochemical behaviour of (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Co<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> as porous SOFC cathodes // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180, № 26–27. P. 1395–1405.
409. Li Q., Thangadurai V. A comparative 2 and 4-probe DC and 2-probe AC electrical conductivity of novel co-doped Ce<sub>0.9-x</sub>RE<sub>x</sub>Mo<sub>0.1</sub>O<sub>2.1-0.5x</sub> (RE = Y, Sm, Gd; X = 0.2, 0.3) // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20, № 37. P. 7970–7983.

410. Li Q., Thangadurai V. Synthesis, structure and electrical properties of Mo-doped CeO<sub>2</sub>-Materials for SOFCs // *Fuel Cells*. 2009. Vol. 9, № 5. P. 684–698.
411. Yasakau K.A., Kuznetsova A., Kallip S., Sarykevich M., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024 // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 143. P. 299–313.
412. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Llamazares Y., Matykina E., Yerokhin A., Pardo A. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 433. P. 653–667.
413. Yang J., Lu X., Blawert C., Di S., Zheludkevich M.L. Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 319. P. 359–369.
414. Shi H., Han E.-H., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Liu F., Ferreira M.G.S. Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3 // *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, № 4. P. 765–773.
415. Lamaka S.V., Xue H.B., Meis N.N.A.H., Esteves A.C.C., Ferreira M.G.S. Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 80. P. 98–105.
416. Wu C.S., Zhang Z., Cao F.H., Zhang L.J., Zhang J.Q., Cao C.N. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, № 8. P. 3893–3898.
417. Chang L., Tian L., Liu W., Duan X. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 72. P. 118–124.
418. Lim T.S., Ryu H.S., Hong S.-H. Electrochemical corrosion properties of CeO<sub>2</sub>-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 62. P. 104–111.
419. Snihirova D., Lamaka S.V., Montemor M.F. “SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO<sub>3</sub> microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 83. P. 439–447.
420. De Oliveira E.F., Hase Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide // *Vibrational Spectroscopy*. 2001. Vol. 25, № 1. P. 53–56.
421. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca<sup>2+</sup> ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – Pt I // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 135. P. 529–535.
422. Korybska-Sadło I., Gil G., Gunia P., Horszowski M., Sitarz M. Raman and FTIR spectra of nephrites from the Złoty Stok and Jordanów Śląski (the Sudetes and Fore-Sudetic Block, SW Poland) // *Journal of Molecular Structure*. 2018. Vol. 1166. P. 40–47.
423. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K., Tyliczszak B. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca<sup>2+</sup> ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Pt II // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 151. P. 27–33.
424. Kavitha R.J., Ravichandran K., Sankara Narayanan T.S.N. Deposition of strontium phosphate coatings on magnesium by hydrothermal treatment: Characteristics, corrosion resistance and bioactivity // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 745. P. 725–743.
425. Zhang J., Dai C., Wei J., Wen Z., Zhang S., Chen C. Degradable behavior and bioactivity of micro-arc oxidized AZ91D Mg alloy with calcium phosphate/chitosan composite coating in m-SBF // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 111. P. 179–187.
426. Huelin S.D., Baker H.R., Merschrod E.F., Poduska K.M. Phase-selective electroprecipitation of calcium phosphate thin films at physiological temperatures // *Crystal Growth and Design*. 2006. Vol. 6, № 12. P. 2634–2636.
427. Zhu G., Zhu X., Fan Q., Wan X. Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, № 3. P. 1187–1195.
428. Pazderka T., Kopecký V. Drop coating deposition Raman spectroscopy of proteinogenic amino acids compared with their solution and crystalline state // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. Vol. 185. P. 207–216.
429. Pawlukoć A., Holderna-Natkaniec K., Bator G., Natkaniec I. INS, IR, RAMAN, 1H NMR and DFT investigations on dynamical properties of l-asparagine // *Vibrational Spectroscopy*. 2014. Vol. 72. P. 1–7.

430. López Navarrete J.T., Casado J., Hernández V., Ramírez F.J. Experimental and theoretical vibrational studies of the amino acid-asparagine in solution // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28, № 7. P. 501–509.
431. Edsall J.T. Raman spectra of amino acids and related compounds IV. Ionization of di- and tricarboxylic acids // *The Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics, 1937. Vol. 5, № 7. P. 508–517.
432. Kuwahara H., Al-Abdullat Y., Mazaki N., Tsutsumi S., Aizawa T. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution // *Materials Transactions. The Japan Inst. of Metals and Materials*, 2001. Vol. 42, № 7. P. 1317–1321.
433. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., et al. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 2. P. 626–640.
434. Sandberg J., Wallinder I.O., Leygraf C., Bozec N.L. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. P. 4316–4338.
435. Ding W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials // *Regenerative Biomaterials*. 2016. Vol. 3, № 2. P. 79–86.
436. Xu Y., Chen C., Hellwarth P.B., Bao X. Biomaterials for stem cell engineering and biomanufacturing // *Bioactive Materials*. 2019. Vol. 4. P. 366–379.
437. Hiramoto S. Corrosion of metallic biomaterials // *Metals for Biomedical Devices*. 2010. P. 99–121.
438. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014. Vol. 24, № 5. P. 414–422.
439. Abdullah R., Adzali N.M.S., Che Daud Z. Biomedical applications: Composite metal alloys with additives // *Materials Science Forum*. 2015. Vol. 819. P. 337–340.
440. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2008. Vol. 1, № 1. P. 30–42.
441. Jon Goldberg A., Kuhn L.T. Biomaterials // *Regenerative Engineering*. 2013. P. 120–151.
442. Yazdimaghani M., Razavi M., Vashae D., Moharamzadeh K., Boccaccini A.R., Tayebi L. Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 71. P. 1253–1266.
443. Salahshoor M., Guo Y.B. Surface integrity of magnesium-calcium implants processed by synergistic dry cutting-finish burnishing // *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 19. P. 288–293.
444. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 7. P. 2442–2455.
445. Liu W., Yan Z., Zhang Z., Zhang Y., Cai G., Li Z. Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 788. P. 705–711.
446. Che Hashim N., Nordin D. Nano-hydroxyapatite powder for biomedical implant coating // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 19. P. 1562–1571.
447. Mata D., Scharnagl N., Lamaka S. V., Malheiro E., Maia F., Zheludkevich M.L. Validating the early corrosion sensing functionality in poly (ether imide) coatings for enhanced protection of magnesium alloy AZ31 // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 140. P. 307–320.
448. Zhou P., Gong H.R. Phase stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg–Ca system // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 8. P. 154–164.
449. Radha R., Sreekanth D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. Vol. 5, № 3. P. 286–312.
450. Höh von Der N., Bormann D., Lucas A., Denkena B., Hackenbroich C., Meyer-Lindenberg A. Influence of different surface machining treatments of magnesium-based resorbable implants on the degradation behavior in rabbits // *Advanced Engineering Materials*. 2009. Vol. 11, № 5. P. B47–B54.
451. Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29, № 10. P. 1329–1344.
452. Feser K., Kietzmann M., Bäumer W., Krause C., Bach F.W. Effects of degradable Mg–Ca alloys on dendritic cell function // *Journal of Biomaterials Applications*. 2011. Vol. 25, № 7. P. 685–697.
453. Chen H., Yuan B., Zhao R., Yang X., Xiao Z., Aurora A., Iulia B.A., Zhu X., Iulian A.V., et al. Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg–Ca and Mg–Ca–Zn–Ag alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.013>
454. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breiting H.G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019. Vol. 7, № 2. P. 249–257.

455. Coelho P.G., Jimbo R. Osseointegration of metallic devices: Current trends based on implant hardware design // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2014. Vol. 561. P. 99–108.
456. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys // *Materials and Design*. 2012. Vol. 33, № 1. P. 88–97.
457. Chen X.B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. In vitro corrosion survey of Mg–xCa and Mg–3Zn–yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2012. Vol. 47, № 5. P. 365–373.
458. Wan Y., Xiong G., Luo H., He F., Huang Y., Zhou X. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy // *Materials and Design*. 2008. Vol. 29, № 10. P. 2034–2037.
459. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Jafari H., Kadir M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca binary alloy // *Materials Research*. 2013. Vol. 16, № 1. P. 11–18.
460. Zeng R.C., Qi W.C., Cui H.Z., Zhang F., Li S.Q., Han E.H. In vitro corrosion of as-extruded Mg–Ca alloys – The influence of Ca concentration // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 96. P. 23–31.
461. Blajan A.I., Miculescu F., Ciuca I., Cotrut C., Semenescu A., Antoniac I. Effect of calcium content on the microstructure and degradation of Mg–Ca binary alloys potentially used as orthopedic biomaterials // *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 638. P. 104–108.
462. Erdmann N., Angrisani N., Reifennath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: A comparative in vivo study in rabbits // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7, № 3. P. 1421–1428.
463. Krause A., Von Der Höh N., Bormann D., Krause C., Bach F.W., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae // *Journal of Materials Science*. 2010. Vol. 45, № 3. P. 624–632.
464. Thomann M., Krause C., Bormann D., Von Der Höh N., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Comparison of the resorbable magnesium alloys LAE442 und MgCa0.8 concerning their mechanical properties, their progress of degradation and the bone-implant-contact after 12 months implantation duration in a rabbit model // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2009. Vol. 40, № 1–2. P. 82–87.
465. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, № 4. P. 989–998.
466. Deng M., Wang L., Höche D., Lamaka S.V., Wang C., Snihirova D., Jin Y., Zhang Y., Zheludkevich M.L. Approaching “stainless magnesium” by Ca micro-alloying // *Materials Horizons*. 2021. Vol. 8, № 2. P. 589–596.
467. Liu Y., Liu X., Zhang Z., Farrell N., Chen D., Zheng Y. Comparative, real-time in situ monitoring of galvanic corrosion in Mg–Mg<sub>2</sub>Ca and Mg–MgZn<sub>2</sub> couples in Hank’s solution // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 161. P. 108185.
468. Lee Y.C., Dahle A.K., Stjohn D.H. The role of solute in grain refinement of magnesium // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2000. Vol. 31, № 11. P. 2895–2906.
469. Lee Y.C., Dahle A.K., St John D.H. Grain refinement of magnesium // *Essential Readings in Magnesium Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2014. P. 247–254.
470. Stjohn D.H., Easton M.A., Qian M., Taylor J.A. Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2013. Vol. 44, № 7. P. 2935–2949.
471. Xu C., Wang J., Chen C., Wang C., Sun Y., Zhu S., Guan S. Initial micro-galvanic corrosion behavior between Mg<sub>2</sub>Ca and  $\alpha$ -Mg via quasi-in situ SEM approach and first-principles calculation // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.017>
472. Bahmani A., Arthanari S., Shin K.S. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, № 1. P. 134–149.
473. Bahmani A., Arthanari S., Shin K.S. Corrosion behavior of Mg–Mn–Ca alloy: Influences of Al, Sn and Zn // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019. Vol. 7, № 1. P. 38–46.
474. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., Blawert C., Wilumeit-Römer R., Zheludkevich M.L. et al. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg–Ca alloy to control degradation behaviour // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 315. P. 454–467.
475. Abu Leil T., Hort N., Dietzel W., Blawert C., Huang Y., Kainer K.U., Rao K.P. Microstructure and corrosion behavior of Mg–Sn–Ca alloys after extrusion // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009. Vol. 19, № 1. P. 40–44.

476. Prasad S.V.S., Singh S., Prasad S.B. A review on the corrosion process in magnesium // AIP Conference Proceedings. 2021. Vol. 2341. P. 040008.
477. Kim W.C., Kim J.G., Lee J.Y., Seok H.K. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials // Materials Letters. 2008. Vol. 62, № 25. P. 4146–4148.
478. Kim J.G., Kim Y.W. Advanced Mg-Mn-Ca sacrificial anode materials for cathodic protection // Materials and Corrosion. 2001. Vol. 52, № 2. P. 137–139.
479. Südholz A.D., Kirkland N.T., Buchheit R.G., Birbilis N. Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys // Electrochemical and Solid-State Letters. 2011. Vol. 14, № 2. P. C5.
480. Deng M., Höche D., Lamaka S.V., Snihirova D., Zheludkevich M.L. Mg-Ca binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries // Journal of Power Sources. 2018. Vol. 396. P. 109–118.
481. Jeong Y.S., Kim W.J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 392–403.
482. Yang J., Peng J., Nyberg E.A., Pan F.S. Effect of Ca addition on the corrosion behavior of Mg-Al-Mn alloy // Applied Surface Science. 2016. Vol. 369. P. 92–100.
483. Bakhsheshi-Rad H.R., Abdul-Kadir M.R., Idris M.H., Farahany S. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca-xZn alloys // Corrosion Science. 2012. Vol. 64. P. 184–197.
484. Seong J.W., Kim W.J. Development of biodegradable Mg-Ca alloy sheets with enhanced strength and corrosion properties through the refinement and uniform dispersion of the Mg<sub>2</sub>Ca phase by high-ratio differential speed rolling // Acta Biomaterialia. 2015. Vol. 11, № 1. P. 531–542.
485. Feng B., Liu G., Yang P., Huang S., Qi D., Chen P., Wang C., Du J., et al. Different role of second phase in the micro-galvanic corrosion of WE43 Mg alloy in NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.12.013>
486. Song H., Xu Z., Benabou L., Yin Z., Guan H., Yan H., Chao L., Hu Z., Wang X. Sodium dodecyl sulfate (SDS) as an effective corrosion inhibitor for Mg-8Li-3Al alloy in aqueous NaCl: A combined experimental and theoretical investigation // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.006>
487. Sadeghi A., Hasanpur E., Bahmani A., Shin K.S. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy containing various levels of strontium // Corrosion Science. 2018. Vol. 141. P. 117–126.
488. Lee D., Kim B., Baek S.M., Kim J., Park H.W., Lee J.G., Park S.S. Microstructure and corrosion resistance of a Mg<sub>2</sub>Sn-dispersed Mg alloy subjected to pulsed electron beam treatment // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 2. P. 345–351.
489. Xie J., Zhang J., You Z., Liu S., Guan K., Wu R., Wang J., Feng J. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 1. P. 41–56.
490. Nie Y., Dai J., Li X., Zhang X. Recent developments on corrosion behaviors of Mg alloys with stacking fault or long period stacking ordered structures // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 4. P. 1123–1146.
491. Wang J., Li T., Li H.X., Ma Y.Z., Zhao K.N., Yang C.L., Zhang J.S. Effect of trace Ni addition on microstructure, mechanical and corrosion properties of the extruded Mg-Gd-Y-Zr-Ni alloys for dissolvable fracturing tools // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9, № 5. P. 1632–1643.
492. Yang J., Jiang P., Qiu Y., Jao C.Y., Blawert C., Lamaka S., Bouali A., Lu X., Zheludkevich M.L., et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. P. 555–568.
493. Cubides Y., Zhao D., Nash L., Yadav D., Xie K., Karaman I., Castaneda H. Effects of dynamic recrystallization and strain-induced dynamic precipitation on the corrosion behavior of partially recrystallized Mg-9Al-1Zn alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, № 4. P. 1016–1037.
494. Mei D., Lamaka S.V., Lu X., Zheludkevich M.L. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review // Corrosion Science. 2020. Vol. 171. P. 108722.
495. Vladescu A., Braic M., Azem F.A., Titorencu I., Braic V., Pruna V., Kiss A., Parau A.C., Birlik I. Effect of the deposition temperature on corrosion resistance and biocompatibility of the hydroxyapatite coatings // Applied Surface Science. 2015. Vol. 354. P. 373–379.
496. Lenis J.A., Hurtado F.M., Gómez M.A., Bolívar F.J. Effect of thermal treatment on structure, phase and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2019. Vol. 669. P. 571–578.

497. Pokharel D.B., Liping W., Dong J., Wei X., Etim I.I.N., Subedi D.B., Umoh A.J., Ke W. Effect of D-fructose on the in-vitro corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 66. P. 202–212.
498. Mandair G.S., Morris M.D. Contributions of Raman spectroscopy to the understanding of bone strength // *BoneKEy Reports*. 2015. Vol. 4. P. 620.
499. Rodríguez-Valencia C., Lopez-Álvarez M., Cochón-Cores B., Pereiro I., Serra J., González P. Novel selenium-doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research – Pt A*. 2013. Vol. 101A, № 3. P. 853–861.
500. Peng F., Zhang D., Wang D., Liu L., Zhang Y., Liu X. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloy by hydroxyapatite/graphene oxide bilayer coating // *Materials Letters*. 2020. Vol. 264. P. 127322.
501. Schlecht R.G., Böckelmann H.K. Raman scattering from microcrystals of MgO // *Physical Review Letters*. 1973. Vol. 31, № 15. P. 930–932.
502. Mehrjou B., Dehghan-Baniani D., Shi M., Shanaghi A., Wang G., Liu L., Qasim A.M., Chu P.K. Nanopatterned silk-coated AZ31 magnesium alloy with enhanced antibacterial and corrosion properties // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. Vol. 116. P. 111173.
503. Gutierrez Y., Giangregorio M.M., Palumbo F., Brown A.S., Moreno F., Losurdo M. Optically addressing interaction of Mg/MgO plasmonic systems with hydrogen // *Optics Express*. 2019. Vol. 27, № 4. P. A197.
504. Liu X., He H., Zhang T.C., Ouyang L., Zhang Y.X., Yuan S. Superhydrophobic and self-healing dual-function coatings based on mercaptabenzimidazole inhibitor-loaded magnesium silicate nanotubes for corrosion protection of AZ31B magnesium alloys // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 404. P. 127106.
505. Li C., Tong Z., He Y., Huang H., Dong Y., Zhang P. Comparison on corrosion resistance and surface film of pure Mg and Mg–14Li alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2020. Vol. 30, № 9. P. 2413–2423.
506. Bland L.G., Gusieva K., Scully J.R. Effect of crystallographic orientation on the corrosion of magnesium: Comparison of film forming and bare crystal facets using electrochemical impedance and raman spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 227. P. 136–151.
507. Chen J., He J., Li L. Spectroscopic insight into the role of SDBS on the interface evolution of Mg in NaCl corrosive medium // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. P. 109215.
508. Dufresne W.J.B., Ruffled C.J., Marshall C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018. Vol. 49, № 12. P. 1999–2007.
509. Zubietta-Otero L.F., Londoño-Restrepo S.M., Lopez-Chavez G., Hernandez-Becerra E., Rodriguez-Garcia M.E. Comparative study of physicochemical properties of bio-hydroxyapatite with commercial samples // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 259. P. 124201.
510. Mendelovici E., Frost R.L., Klopogge T. Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2000. Vol. 31, № 12. P. 1121–1126.
511. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Bouznic V.M. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 767. P. 353–360.
512. Strebl M., Bruns M., Virtanen S. editors' choice–respirometric in situ methods for real-time monitoring of corrosion rates: Pt I. Atmospheric corrosion // *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167, № 2. P. 021510.
513. Curioni M., Salamone L., Scenini F., Santamaria M., Di Natale M. A mathematical description accounting for the superfluous hydrogen evolution and the inductive behaviour observed during electrochemical measurements on magnesium // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 274. P. 343–352.
514. Fajardo S., Frankel G.S. A kinetic model explaining the enhanced rates of hydrogen evolution on anodically polarized magnesium in aqueous environments // *Electrochemistry Communications*. 2017. Vol. 84. P. 36–39.
515. Liu M., Schmutz P., Uggowitzer P.J., Song G., Atrens A. The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg-Y binary alloys // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 11. P. 3687–3701.
516. Liu M., Uggowitzer P.J., Nagasekhar A. V., Schmutz P., Easton M., Song G.L., Atrens A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 3. P. 602–619.
517. Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Atrens A. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub> of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X=Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 76. P. 60–97.
518. Kirkland N.T., Lespagnol J., Birbilis N., Staiger M.P. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 2. P. 287–291.

519. Walker J., Shadanbaz S., Kirkland N.T., Stace E., Woodfield T., Staiger M.P., Dias G.J. Magnesium alloys: Predicting *in vivo* corrosion with *in vitro* immersion testing // *Journal of Biomedical Materials Research – Pt B: Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100B, № 4. P. 1134–1141.
520. Hou R.Q., Scharnagl N., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Different effects of single protein vs. protein mixtures on magnesium degradation under cell culture conditions // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 98. P. 256–268.
521. Myrissa A., Agha N.A., Lu Y., Martinelli E., Eichler J., Szakács G., Kleinhans C., Willumeit-Römer R., Schäfer U., et al. *In vitro* and *in vivo* comparison of binary Mg alloys and pure Mg // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 61. P. 865–874.
522. Santos-Coquillat A., Martínez-Campos E., Mora Sánchez H., Moreno L., Arrabal R., Mohedano M., Gallardo A., Rodríguez-Hernández J., Matykina E. Hybrid functionalized coatings on Metallic Biomaterials for Tissue Engineering // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 422. P. 127508.
523. Kirkland N.T., Staiger M.P., Nisbet D., Davies C.H.J., Birbilis N. Performance-driven design of biocompatible Mg alloys // *Jom*. 2011. Vol. 63, № 6. P. 28–34.
524. Pogorielov M., Husak E., Solodivnik A., Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements // *Interventional Medicine and Applied Science*. 2017. Vol. 9. P. 27–38.
525. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 11. P. 3888–3903.
526. Wen Z., Wu C., Dai C., Yang F. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 488, № 1. P. 392–399.
527. Perl D.P., Brody A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons // *Science*. 1980. Vol. 208, № 4441. P. 297–299.
528. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review // *BioMetals*. 2019. Vol. 32, № 2. P. 185–193.
529. Song M.S., Zeng R.C., Ding Y.F., Li R.W., Easton M., Cole I., Birbilis N., Chen X.B. Recent advances in biodegradation controls over Mg alloys for bone fracture management: A review // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35, № 4. P. 535–544.
530. Zeng R.C.C., Cui L.Y.Y., Jiang K., Liu R., Zhao B.D.D., Zheng Y.F.F. *In vitro* corrosion and cytocompatibility of a microarc oxidation coating and poly(l-lactic acid) composite coating on Mg-1Li-1Ca alloy for orthopedic implants // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 15. P. 10014–10028.
531. Cui L.Y., Gao S.D., Li P.P., Zeng R.C., Zhang F., Li S.Q., Han E.H. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31 // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 118. P. 84–95.
532. Zhang L., Zhang J., Chen-fu C., Gu Y. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 91. P. 7–28.
533. Mashtalyar D. V., Nadaraia K. V., Gnedenkov A.S., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., et al. Bioactive coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation: Composition and properties // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 18. P. 4121.
534. Santos-Coquillat A., Gonzalez Tenorio R., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Matykina E. Tailoring of antibacterial and osteogenic properties of Ti6Al4V by plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 454. P. 157–172.
535. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B. A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)<sub>2</sub> conversion coating for magnesium // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, № 6. P. 2263–2268.
536. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B. Effect of [Ca<sup>2+</sup>] and [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] levels on the formation of calcium phosphate conversion coatings on die-cast magnesium alloy AZ91D // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 55. P. 226–232.
537. Rojaee R., Fathi M., Raeissi K. Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating // *Materials Science and Engineering C*. 2013. Vol. 33, № 7. P. 3817–3825.
538. Bennett J., Ielasi A., Torzewski J., Hemptinne Q., Cerrato E., Lanocha M., Galli S., Sabaté M. The resorbable magnesium scaffold magmaris in acute coronary syndrome: An appraisal of evidence and user group guidance // *Cardiovascular Revascularization Medicine*. 2022. Vol. 39. P. 106–113.
539. Sekar P., Sanna N., Desai V. Recent progress in *in vivo* studies and clinical applications of magnesium based biodegradable implants – A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9. P. 1147–1163.
540. Karunakaran R., Ortgies S., Tamayol A., Bobaru F., Sealy M.P. Additive manufacturing of magnesium alloys // *Bioactive Materials*. 2020. Vol. 5. P. 44–54.

541. Xie K., Wang L., Guo Y., Zhao S., Yang Y., Dong D., Ding W., Dai K., Gong W., et al. Effectiveness and safety of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws for the treatment of medial malleolar fractures // *Journal of Orthopaedic Translation*. 2021. Vol. 27. P. 96–100.
542. Mei D., Wang C., Nienaber M., Pacheco M., Barros A., Neves S., Reis R.L., Zhu S., Bohlen J., et al. Corrosion behavior of Mg wires for ureteral stent in artificial urine solution // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 189. P. 109567.
543. Shoaie-Rad V., Bayati M.R., Zargar H.R., Javadpour J., Golestani-Fard F. In situ growth of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates // *Materials Research Bulletin*. 2012. Vol. 47, № 6. P. 1494–1499.
544. Mohedano M., Serdechnova M., Strykevich M., Karpushenkov S., Bouali A.C., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth // *Materials & Design*. 2017. Vol. 120. P. 36–46.
545. Alabbasi A., Mehjabeen A., Kannan M.B., Ye Q., Blawert C. Biodegradable polymer for sealing porous PEO layer on pure magnesium: An in vitro degradation study // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 301. P. 463–467.
546. Matykina E., Garcia I., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Sancho J., Merino M.C., Pardo A. Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 389. P. 810–823.
547. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, № 6. P. 3075–3080.
548. Abbasi S., Golestani-Fard F., Rezaie H.R., Mirhosseini S.M.M., Ziaee A. MAO-derived hydroxyapatite-TiO<sub>2</sub> nanostructured bio-ceramic films on titanium // *Materials Research Bulletin*. 2012. Vol. 47, № 11. P. 3407–3412.
549. Dohčević-Mitrović Z., Stojadinović S., Lozzi L., Aškračić S., Rosić M., Tomić N., Paunović N., Lazović S., Nikolić M.G., et al. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties // *Materials Research Bulletin*. 2016. Vol. 83. P. 217–224.
550. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z., Molaei R. In situ derivation of sulfur activated TiO<sub>2</sub> nano porous layers through pulse-micro arc oxidation technology // *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46, № 10. P. 1642–1647.
551. Blawert C., Sah S.P., Scharnagl N., Kannan M.B. Plasma electrolytic oxidation/micro-arc oxidation of magnesium and its alloys // *Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications*. Woodhead Publ., 2015. P. 193–234.
552. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 334. P. 29–42.
553. Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L. Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 145–154.
554. Zhang Y., Blawert C., Tang S., Hu J., Mohedano M., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Influence of surface pre-treatment on the deposition and corrosion properties of hydrophobic coatings on a magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 483–494.
555. Li Z., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 63. P. 358–366.
556. Cui X., Lin X., Liu C., Yang R., Zheng X., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 90. P. 402–412.
557. Zhao J., Xie X., Zhang C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 114. P. 146–155.
558. Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang F. Experimental study of corrosion protection of a three-layer film on AZ31B Mg alloy // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 65. P. 367–375.
559. Nominé A., Martin J., Noël C., Henrion G., Belmonte T., Bardin I.V., Lukeš P. Surface charge at the oxide/electrolyte interface: Toward optimization of electrolyte composition for treatment of aluminum and magnesium by plasma electrolytic oxidation // *Langmuir*. 2016. Vol. 32, № 5. P. 1405–1409.
560. Yang J., Di S., Blawert C., Lamaka S.V., Wang L., Fu B., Jiang P., Wang L., Zheludkevich M.L. Enhanced wear performance of hybrid epoxy-ceramic coatings on magnesium substrates // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 36. P. 30741–30751.
561. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 1. P. 20–30.

562. Gu Y., Chen C., Bandopadhyay S., Ning C., Zhang Y., Guo Y. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, № 16. P. 6116–6126.
563. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca- and P-containing electrolyte and resulting coatings // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 316. P. 558–567.
564. Zhao J., Xie X., Zhang C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 114. P. 146–155.
565. Lou B.-S., Lin Y.-Y., Tseng C.-M., Lu Y.-C., Duh J.-G., Lee J.-W. Plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloys with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticle additives // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 332. P. 358–367.
566. Rapheal G., Kumar S., Scharnagl N., Blawert C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 289. P. 150–164.
567. Toorani M., Aliofkhaezrai M., Golabadi M., Rouhaghdam A.S. Effect of lanthanum nitrate on the microstructure and electrochemical behavior of PEO coatings on AZ31 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 719. P. 242–255.
568. Pan Y.K.K., Chen C.Z.Z., Wang D.G.G., Zhao T.G.G. Improvement of corrosion and biological properties of microarc oxidized coatings on Mg-Zn-Zr alloy by optimizing negative power density parameters // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. Vol. 113. P. 421–428.
569. Pan Y.K., Wang D.G., Chen C.Z. Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bio-activity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy // *Materials Letters*. 2014. Vol. 119. P. 127–130.
570. Chandra G., Pandey A. Preparation strategies for Mg-alloys for biodegradable orthopaedic implants and other biomedical applications: A review // *IRBM (Innovation and Research in BioMedical engineering)*. 2020. Vol. 43 (3). P. 229–249.
571. Yao Z., Li L., Jiang Z. Adjustment of the ratio of Ca/P in the ceramic coating on Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, № 13–14. P. 6724–6728.
572. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, № 12. P. 4017–4022.
573. Adeleke S.A., Ramesh S., Bushroa A.R., Ching Y.C., Sopyan I., Maleque M.A., Krishnasamy S., Chandran H., Misran H., et al. The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, № 2. P. 1802–1811.
574. Tang H., Han Y., Wu T., Tao W., Jian X., Wu Y., Xu F. Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 400. P. 391–404.
575. Gnedenkov S.V., Scharkeev Y.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and properties of bioactive surface layers on titanium // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2011. Vol. 2, № 5. P. 474–481.
576. Ma X., Zhu S., Wang L., Ji C., Ren C., Guan S. Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 590. P. 247–253.
577. Qiu X., Wan P., Tan L., Fan X., Yang K. Preliminary research on a novel bioactive silicon doped calcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy via electrodeposition // *Materials Science and Engineering C*. 2014. Vol. 36. P. 65–76.
578. Zhang J., Dai C.-S., Wei J., Wen Z.-H. Study on the bonding strength between calcium phosphate/chitosan composite coatings and a Mg alloy substrate // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 261. P. 276–286.
579. Liu P., Pan X., Yang W., Cai K., Chen Y. Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation // *Materials Letters*. 2012. Vol. 75. P. 118–121.
580. Radulovic L., Wojcinski Z. PTFE (Polytetrafluoroethylene Teflon®) // *Encyclopedia of Toxicology*. 3rd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014. P. 1133–1136.
581. Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine // *Biosurface and Biotribology*. 2015. Vol. 1, № 3. P. 161–176.
582. Carbonell J.M., Martín I.S., Santos A., Pujol A., Sanz-Moliner J.D., Nart J. High-density polytetrafluoroethylene membranes in guided bone and tissue regeneration procedures: a literature review // *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2014. Vol. 43, № 1. P. 75–84.

583. Zhang J., Huang H., Ju R., Chen K., Li S., Wang W., Yan Y. In vivo biocompatibility and hemocompatibility of a polytetrafluoroethylene small diameter vascular graft modified with sulfonated silk fibroin // *The American Journal of Surgery*. 2017. Vol. 213, № 1. P. 87–93.
584. Kawamoto H., Tanaka K., Ruparella N., Takagi K., Yabushita H., Watanabe Y., Mitomo S., Matsumoto T., Naganuma T. et al. Short-term and long-term outcomes after polytetrafluoroethylene-covered stent implantation for the treatment of coronary perforation // *The American Journal of Cardiology*. 2015. Vol. 116, № 12. P. 1822–1826.
585. Lee C., Lee C.-H., Kwak J.G. Polytetrafluoroethylene bicuspid pulmonary valve replacement: A 5-year experience in 119 patients with congenital heart disease // *The Annals of Thoracic Surgery*. 2016. Vol. 102, № 1. P. 163–169.
586. Ebnesajjad S. Medical and surgical applications of expanded PTFE // *Expanded PTFE Applications Handbook*. 2017. P. 193–211.
587. Poologasundarampillai G., Nommeots-Nomm A. Materials for 3D printing in medicine // *3D Printing in Medicine*. Elsevier, 2017. P. 43–71.
588. Yang J., Blawert C., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Wang L., Laipple D., Schieda M., Di S., Zheludkevich M.L. Corrosion inhibition of pure Mg containing a high level of iron impurity in pH neutral NaCl solution // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 142. P. 222–237.
589. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 // *Vacuum*. 2015. Vol. 120. P. 107–114.
590. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 283. P. 347–352.
591. Zeng R., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, № 8. P. B3–B14.
592. Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys // *Journal of Biomedical Materials Research – Pt B: Applied Biomaterials*. 2008. Vol. 85, № 1. P. 279–299.
593. Sammons R. Biological responses to hydroxyapatite // *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*. Woodhead Publ. Series in Biomaterials, 2015. P. 53–83.
594. Paital S.R., Dahotre N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009. Vol. 66, № 1–3. P. 1–70.
595. Vidal E., Guillem-Marti J., Ginebra M.P., Combes C., Rupérez E., Rodriguez D. Multifunctional homogeneous calcium phosphate coatings: Toward antibacterial and cell adhesive titanium scaffolds // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 405. P. 126557.
596. Gao J., Su Y., Qin Y.X. Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies // *Bioactive Materials*. 2021. Vol. 6, № 5. P. 1223–1229.
597. You M., Echeverry-Rendón M., Zhang L., Niu J., Zhang J., Pei J., Yuan G. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of Mg alloys // *Materials Science and Engineering C*. 2021. Vol. 120. P. 111734.
598. Gallop J.L. Filopodia and their links with membrane traffic and cell adhesion // *Seminars in Cell and Developmental Biology*. 2020. Vol. 102. P. 81–89.
599. Bai Y., Chi B.-xiang, Ma W., Liu C.-wen. Suspension plasma-sprayed fluoridated hydroxyapatite coatings: Effects of spraying power on microstructure, chemical stability and antibacterial activity // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 361. P. 222–230.
600. Nuswantoro N.F., Manjas M., Suharti N., Juliadmi D., Fajri H., Tjong D.H., Affi J., Niinomi M. Gunawarman. Hydroxyapatite coating on titanium alloy TNTZ for increasing osseointegration and reducing inflammatory response in vivo on Rattus norvegicus Wistar rats // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, № 11. P. 16094–16100.
601. Tan F., Naciri M., Dowling D., Al-Rubeai M. In vitro and in vivo bioactivity of CoBlast hydroxyapatite coating and the effect of impaction on its osteoconductivity // *Biotechnology Advances*. 2012. Vol. 30, № 1. P. 352–362.
602. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, № 1. P. 21–40.
603. Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Komarova E.G., Khlusov I.A., Chebodaeva V.V. Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium–niobium alloy using microarc oxidation method // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1274–1283.

604. Santos-Coquillat A., Esteban-Lucia M., Martinez-Campos E., Mohedano M., Arrabal R., Blawert C., Zheludkevich M.L., Matykina E. PEO coatings design for Mg-Ca alloy for cardiovascular stent and bone regeneration applications // *Materials Science and Engineering C*. 2019. Vol. 105. P. 110026.
605. Pan Y., He S., Wang D., Huang D., Zheng T., Wang S., Dong P., Chen C. In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg-Ca and Mg-Ca-Zn alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 47. P. 85–96.
606. Zhou R., Wei D., Feng W., Cheng S., Yang H., Li B., Wang Y., Jia D., Zhou Y. Bioactive coating with hierarchical double porous structure on titanium surface formed by two-step microarc oxidation treatment // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 252. P. 148–156.
607. Wu Y.F., Wang Y.M., Jing Y.B., Zhuang J.P., Yan J.L., Shao Z.K., Jin M.S., Wu C.J., Zhou Y. In vivo study of microarc oxidation coated biodegradable magnesium plate to heal bone fracture defect of 3 mm width // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. Vol. 158. P. 147–156.
608. DiGirolamo D.J., Clemens T.L., Kousteni S. The skeleton as an endocrine organ // *Nature Reviews Rheumatology*. 2012. Vol. 8, № 11. P. 674–683.
609. Zhu G., Zhang T., Chen M., Yao K., Huang X., Zhang B., Li Y., Liu J., Wang Y., et al. Bone physiological microenvironment and healing mechanism: Basis for future bone-tissue engineering scaffolds // *Bioactive Materials*. 2021. Vol. 6, № 11. P. 4110–4140.
610. Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23, № 3. P. 751–755.
611. Wei K., Gao M., Wang Z., Zeng X. Effect of energy input on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted AZ91D magnesium alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2014. Vol. 611. P. 212–222.
612. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // *Materials & Design*. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
613. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 317, № 1–2. P. 59–64.
614. Mobbs R.J., Parr W.C.H., Choy W.J., McEvoy A., Walsh W.R., Phan K. Anterior lumbar interbody fusion using a personalized approach: Is custom the future of implants for anterior lumbar interbody fusion surgery? // *World Neurosurgery*. 2019. Vol. 124. P. 452–458.
615. Munsch M. Laser additive manufacturing of customized prosthetics and implants for biomedical applications // *Laser Additive Manufacturing*. Woodhead Publ., 2017. P. 399–420.
616. de Beer N., van der Merwe A. Patient-specific intervertebral disc implants using rapid manufacturing technology // *Rapid Prototyping Journal*. 2013. Vol. 19, № 2. P. 126–139.
617. Liu M., Uggowitzer P.J., Nagasekhar A.V., Schmutz P., Easton M., Song G.-L., Atrens A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 3. P. 602–619.
618. Gnednikov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnednikov S.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Nadaraia K.V., Kulchin Y.N. Direct laser deposition as a method of biodegradable magnesium implant manufacturing // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1092. P. 012044.
619. Sergienko V.I., Gnednikov A.S., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Corrosion protection of magnesium obtained via direct laser deposition for the offshore constructions // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2019. Vol. 4. P. 4067–4071.
620. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Вялый И.Е., Имшинский И.М., Егоркин В.С., Машталар Д.В., Надараиа К.В., Кульчин Ю.Н., et al. Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой // *Вестник ДВО РАН*. 2018. № 5. P. 103–112.
621. Sinebryukhov S.L., Gnednikov S.V., Gnednikov A.S., Mashtalyar D.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Puz' A.V., Kulchin Y.N. Microstructure and properties of bulk pure magnesium fabricated by direct laser deposition // *Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics 2017*. SPIE, 2019. P. 16.
622. Gnednikov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnednikov A.S. Bioactive/Bioresorbable Implant Materials Obtained by Additive Technologies // *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. 2019. Vol. 124, № S3. P. 22–23.
623. Патент РФ 2710597. Способ получения композиционного материала для биорезобируемого магниевого имплантата / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталар Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В., Вялый И.Е., Надараиа К.В., Имшинский И.М., Кульчин Ю.Н., Субботин Е.П., Никифоров П.А., Никитин А.И., Пивоваров Д.С., Яцко Д.С. № 2019117805; заявл. 07.06.2019; опубл. 30.12.2019, Бюл. № 1.

624. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1241–1248.
625. Sahoo S.K., Sabat R.K., Panda S., Mishra S.C., Suwas S. Mechanical property of pure magnesium: from orientation perspective pertaining to deviation from basal orientation // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2015. Vol. 24, № 6. P. 2346–2353.
626. Hu D., Wang Y., Zhang D., Hao L., Jiang J., Li Z., Chen Y. Experimental investigation on selective laser melting of bulk net-shape pure magnesium // *Materials and Manufacturing Processes*. 2015. Vol. 30, № 11. P. 1298–1304.
627. Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on properties of selective laser melting Mg–9%Al powder mixture // *Materials & Design*. 2012. Vol. 34. P. 753–758.
628. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.M., Mashtalyar D.V., Plekhova N.G. Composite calcium phosphate coatings on Mg alloy for medicine // *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 245. P. 159–165.
629. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Puz' A.V. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // *Journal of Materials Science & Technology*. 2017. Vol. 33, № 5. P. 461–468.
630. Cost of corrosion estimate in United States [Electronic resource]. URL: <https://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/> (accessed 21.10.2019).
631. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, № 16. P. 2207–2220.
632. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional plasma electrolytic oxidation coatings for offshore structures // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2014. P. 418–422.
633. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N., Yao L.J., He F.X., Zhou Y.P., Xu X., Chang L., Bai S.J. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 539. P. 249–255.
634. Hiramoto S. Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100. P. 284–294.
635. He X., Chiu C., Esmacher M.J., Liang H. Nanostructured photocatalytic coatings for corrosion protection and surface repair // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 237. P. 320–327.
636. Qi G., Wang Y., Estevez L., Switzer A.K., Duan X., Yang X., Giannelis E.P. Facile and scalable synthesis of monodispersed spherical capsules with a mesoporous shell // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 9. P. 2693–2695.
637. Chen D., Li N., Tang F., Qi S. Facile and scalable synthesis of tailored silica “nanorattle” structures // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21, № 37. P. 3804–3807.
638. Galio A.F., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, № 9–10. P. 1479–1486.
639. Cicileo G.P., Rosales B.M., Varela F.E., Vilche J.R. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process // *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40, № 11. P. 1915–1926.
640. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 25. P. 7231–7247.
641. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 5. P. 1603–1609.
642. Huang D., Hu J., Song G.L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, № 27. P. 10166–10178.
643. Fu J., Chen T., Wang M., Yang N., Li S., Wang Y., Liu X. Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, № 12. P. 11397–11408.
644. Zheludkevich M. Self-healing anticorrosion coatings // *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2009. P. 101–139.

645. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 11. P. 3011–3022.
646. Wang X., Li L., Xie Z.-H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 283. P. 1845–1857.
647. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // *Materials Letters*. 2018. Vol. 221. P. 196–200.
648. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 356. P. 850–856.
649. Al Zoubi W., Kim M.J., Yoon D.K., Salih Al-Hamdani A.A., Kim Y.G., Ko Y.G. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 823. P. 153787.
650. Патент РФ 2543580. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния / Гнеденков С.В., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Кузнецов Ю.И., Сергиенко В.И. № 2013156183/02; заявл. 17.12.2013; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 7.
651. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // *Цветные металлы*. 2015. № 4. P. 33–38.
652. Sergienko V.I., Gnedkov A.S., Mashtalyar D.V. Inhibitor-containing composite coatings on the magnesium alloys for the offshore structures equipment // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2016. Vol. 2016-Janua. P. 400–405.
653. Wen L., Wang Y., Zhou Y., Guo L., Ouyang J.-H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, № 1. P. 473–480.
654. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.-H., Ke W. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, № 11. P. 3845–3852.
655. Barchiche C.-E., Rocca E., Hazan J. Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, № 17. P. 4145–4152.
656. Zhang S., Li Q., Chen B., Yang X. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO<sub>2</sub> film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 3. P. 870–877.
657. Yagi S., Sengoku A., Kubota K., Matsubara E. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 57. P. 74–80.
658. Duan H., Yan C., Wang F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 11. P. 3785–3793.
659. Chang L., Tian L., Liu W., Duan X. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 72. P. 118–124.
660. Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang R., Wang F. Effect of phytic acid on the corrosion inhibition of composite film coated on Mg–Gd–Y alloy // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 76. P. 129–141.
661. Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang F. Experimental study of corrosion protection of a three-layer film on AZ31B Mg alloy // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 65. P. 367–375.
662. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Pt I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, № 6. P. 1243–1256.
663. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Pt II: EIS interpretation of corrosion behaviour // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, № 6. P. 1257–1273.
664. Ko Y.G., Lee E.S., Shin D.H. Influence of voltage waveform on anodic film of AZ91 Mg alloy via plasma electrolytic oxidation: Microstructural characteristics and electrochemical responses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. P. S357–S361.
665. Shen S., Zuo Y., Zhao X. The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 76. P. 275–283.

666. Yasakau K.A., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 112. P. 236–246.
667. Gnedenkov S.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetsky I.M., Gnedenkov A.S. Composite coatings formed on PEO-layers using fluoroparaffin materials // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2019. Vol. 4. P. 3863–3867.
668. Andreeva D.V., Skorb E.V., Shchukin D.G. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 7. P. 1954–1962.
669. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Serra R., Poznyak S.K., Ferreira M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability // *Progress in Organic Coatings*. 2007. Vol. 58, № 2–3. P. 127–135.
670. Borisova D., Möhwald H., Shchukin D.G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 3. P. 1939–1946.
671. Falcón J.M., Batista F.F., Aoki I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 124. P. 109–118.
672. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys protected by polymer- and inhibitor-containing composite coating: Mechanism and kinetics // *European Corrosion Congress, EUROCORR 2015*. 2015. Vol. 2. P. 985–994.
673. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Локальная коррозия сплава МА8 с ингибиторсодержащим композиционным покрытием на поверхности: кинетика, механизм и защита // *Цветные металлы*. 2015. № 7. P. 49–54.
674. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Self-healing effect of the protective inhibitor-containing coatings on Mg alloys // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1874. P. 030012.
675. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов // *Вестник ДВО РАН*. 2019. № 6. P. 58–69.
676. Krishnakumar V., Ramasamy R. DFT studies and vibrational spectra of isoquinoline and 8-hydroxyquinoline // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. Vol. 61, № 4. P. 673–683.
677. Ur Rehman Z., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO<sub>2</sub> nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 726. P. 284–294.
678. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> binary and ternary bioactive glasses // *Vibrational Spectroscopy*. 2008. Vol. 48, № 1. P. 118–125.
679. Campoccia D., Montanaro L., Visai L., Corazzari T., Poggio C., Pegreff F., Maso A., Pirini V., Ravaioli S., et al. Characterization of 26 *Staphylococcus warneri* isolates from orthopedic infections // *The International Journal of Artificial Organs*. 2010. Vol. 33, № 9. P. 575–581.
680. Montanaro L., Testoni F., Poggi A., Visai L., Speziale P., Arciola C.R. Emerging pathogenetic mechanisms of the implant-related osteomyelitis by *Staphylococcus Aureus* // *The International Journal of Artificial Organs*. 2011. Vol. 34, № 9. P. 781–788.
681. Anand R., Gill K.D., Mahdi A.A. Therapeutics of Alzheimer's disease: Past, present and future // *Neuropharmacology*. 2014. Vol. 76. P. 27–50.
682. Zheng H., Weiner L.M., Bar-Am O., Epsztejn S., Cabantchik Z.I., Warshawsky A., Youdim M.B.H., Fridkin M. Design, synthesis, and evaluation of novel bifunctional iron-chelators as potential agents for neuroprotection in Alzheimer's, Parkinson's, and other neurodegenerative diseases // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2005. Vol. 13, № 3. P. 773–783.
683. Youdim M.B.H., Stephenson G., Shachar D. Ben. Ironing iron out in Parkinson's disease and other neurodegenerative diseases with iron chelators: A lesson from 6-hydroxydopamine and iron chelators, desferal and VK-28 // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2004. Vol. 1012, № 1. P. 306–325.
684. Martirosyan A., Leonard S., Shi X., Griffith B., Gannett P., Strobl J. Actions of a histone deacetylase inhibitor NSC3852 (5-nitroso-8-quinolinol) link reactive oxygen species to cell differentiation and apoptosis in MCF-7 human mammary tumor cells // *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 2006. Vol. 317, № 2. P. 546–552.
685. Chan S.H., Chui C.H., Chan S.W., Kok S.H.L., Chan D., Tsoi M.Y.T., Leung P.H.M., Lam A.K.Y., Chan A.S.C. et al. Synthesis of 8-hydroxyquinoline derivatives as novel antitumor agents // *ACS Medicinal Chemistry Letters*. 2013. Vol. 4, № 2. P. 170–174.

686. Shaw A.Y., Chang C.-Y., Hsu M.-Y., Lu P.-J., Yang C.-N., Chen H.-L., Lo C.-W., Shiau C.-W., Chern M.-K. Synthesis and structure-activity relationship study of 8-hydroxyquinoline-derived Mannich bases as anticancer agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010. Vol. 45, № 7. P. 2860–2867.
687. Loenarz C., Schofield C.J. Expanding chemical biology of 2-oxoglutarate oxygenases // *Nature Chemical Biology*. 2008. Vol. 4, № 3. P. 152–156.
688. Moon H., Han S., Park H., Choe J. Crystal structures of human FIH-1 in complex with quinol family inhibitors // *Molecules and Cells*. 2010. Vol. 29, № 5. P. 471–474.
689. Hopkinson R.J., Tumber A., Yapp C., Chowdhury R., Aik W., Che K.H., Li X.S., Kristensen J.B.L., King O.N.F., et al. 5-Carboxy-8-hydroxyquinoline is a broad spectrum 2-oxoglutarate oxygenase inhibitor which causes iron translocation // *Chemical Science*. 2013. Vol. 4, № 8. P. 3110.
690. Jacobsen J.A., Fullagar J.L., Miller M.T., Cohen S.M. Identifying chelators for metalloprotein inhibitors using a fragment-based approach // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2011. Vol. 54, № 2. P. 591–602.
691. Hanaya K., Suetsugu M., Saijo S., Yamato I., Aoki S. Potent inhibition of dinuclear zinc(II) peptidase, an aminopeptidase from *Aeromonas proteolytica*, by 8-quinolinol derivatives: inhibitor design based on Zn<sub>2</sub> + fluorophores, kinetic, and X-ray crystallographic study // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 17, № 4. P. 517–529.
692. Mekouar K., Mouscadet J.-F., Desmaële D., Subra F., Leh H., Savouré D., Auclair C., D'Angelo J. Styrylquinoline derivatives: A new class of potent HIV-1 integrase inhibitors that block HIV-1 replication in CEM cells // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1998. Vol. 41, № 15. P. 2846–2857.
693. Serrao E., Debnath B., Otake H., Kuang Y., Christ F., Debyser Z., Neamati N. Fragment-based discovery of 8-hydroxyquinoline inhibitors of the HIV-1 integrase-lens epithelium-derived growth factor/p75 (IN-LEDGF/p75) interaction // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2013. Vol. 56, № 6. P. 2311–2322.
694. Musiol R., Jampilek J., Buchta V., Silva L., Niedbala H., Podeszwa B., Palka A., Majerz-Maniecka K., Oleksyn B., et al. Antifungal properties of new series of quinoline derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2006. Vol. 14, № 10. P. 3592–3598.
695. Eweas A.F., Allam G., Abuelsaad A.S.A., Alghamdi A.H., Maghrabi I.A. Design, synthesis, anti-schistosomal activity and molecular docking of novel 8-hydroxyquinoline-5-sulfonyl 1,4-diazepine derivatives // *Bioorganic Chemistry*. 2013. Vol. 46, № 1. P. 17–25.
696. Pandey A.K., Sharma R., Shivahare R., Arora A., Rastogi N., Gupta S., Chauhan P.M.S. Synthesis of perspicamide A and related diverse analogues: Their bioevaluation as potent antileishmanial agents // *Journal of Organic Chemistry*. 2013. Vol. 78, № 4. P. 1534–1546.
697. Capodagli G.C., Sedhom W.G., Jackson M., Ahrendt K.A., Pegan S.D. A noncompetitive inhibitor for mycobacterium tuberculosis's class IIA fructose 1,6-bisphosphate Aldolase // *Biochemistry*. 2014. Vol. 53, № 1. P. 202–213.
698. Caglič D., Krutein M.C., Bompiani K.M., Barlow D.J., Benoni G., Pelletier J.C., Reitz A.B., Lairson L.L., Houseknecht K.L., et al. Identification of clinically viable quinolinol inhibitors of botulinum neurotoxin A light chain // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 57, № 3. P. 669–676.
699. Song Y., Xu H., Chen W., Zhan P., Liu X. 8-Hydroxyquinoline: a privileged structure with a broad-ranging pharmacological potential // *MedChemComm*. 2015. Vol. 6, № 1. P. 61–74.
700. Duarte C., Barreiro E., Fraga C. Privileged structures: A useful concept for the rational design of new lead drug candidates // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 7, № 11. P. 1108–1119.
701. Zhan P., Li D., Li J., Chen X., Liu X. Benzimidazole heterocycle as a privileged scaffold in antiviral agents // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 2012. Vol. 9, № 4. P. 397–410.
702. Passos T.F., Souza M.T., Zanotto E.D., de Souza C.W.O. Bactericidal activity and biofilm inhibition of F18 bioactive glass against *Staphylococcus aureus* // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. Vol. 118. P. 111475.
703. Patil D., Overland M., Stoller M., Chatterjee K. Bioinspired nanostructured bactericidal surfaces // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2021. Vol. 34. P. 100741.
704. Luque-Agudo V., Fernández-Calderón M.C., Pacha-Olivenza M.A., Pérez-Giraldo C., Gallardo-Moreno A.M., González-Martín M.L. The role of magnesium in biomaterials related infections // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020. Vol. 191. P. 110996.
705. Chetan Vijayalakshmi U. A systematic review of the interaction and effects generated by antimicrobial metallic substituents in bone tissue engineering // *Metallomics*. 2020. Vol. 12, № 10. P. 1458–1479.
706. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, № 7. P. 2919–2934.
707. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1680–1692.

708. Pompa L., Rahman Z.U., Munoz E., Haider W. Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 49. P. 761–768.
709. Xin Y., Jiang J., Huo K., Tang G., Tian X., Chu P.K. Corrosion resistance and cytocompatibility of biodegradable surgical magnesium alloy coated with hydrogenated amorphous silicon // *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2009. Vol. 89A, № 3. P. 717–726.
710. Chatterjee S., Saxena M., Padmanabhan D., Jayachandra M., Pandya H.J. Futuristic medical implants using bioresorbable materials and devices // *Biosensors and Bioelectronics*. 2019. Vol. 142.
711. Bertolini R., Bruschi S., Ghiotti A. Large strain extrusion machining under cryogenic cooling to enhance corrosion resistance of magnesium alloys for biomedical applications // *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 26. P. 217–227.
712. Ratna Sunil B., Sampath Kumar T.S., Chakkingal U., Nandakumar V., Doble M., Devi Prasad V., Raghunath M. In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 59. P. 356–367.
713. Denkena B., Lucas A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – adjusted surface and subsurface properties by machining processes // *CIRP Annals*. 2007. Vol. 56, № 1. P. 113–116.
714. Zhang C.Z., Zhu S.J., Wang L.G., Guo R.M., Yue G.C., Guan S.K. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion // *Materials & Design*. 2016. Vol. 96. P. 54–62.
715. Li N., Zheng Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2013. Vol. 29, № 6. P. 489–502.
716. Hong K., Park H., Kim Y., Knapik M., Minárik P., Máthias K., Yamamoto A., Choe H. Mechanical and biocorrosive properties of magnesium-aluminum alloy scaffold for biomedical applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2019. Vol. 98. P. 213–224.
717. Liu C., Ren Z., Xu Y., Pang S., Zhao X., Zhao Y. Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: A review // *Scanning*. 2018. Vol. 2018. P. 1–15.
718. Matias T.B., Asato G.H., Ramasco B.T., Botta W.J., Kiminami C.S., Bolfarini C. Processing and characterization of amorphous magnesium based alloy for application in biomedical implants // *Journal of Materials Research and Technology*. 2014. Vol. 3, № 3. P. 203–209.
719. Monfared A., Ghaee A., Ebrahimi-Barough S. Preparation and characterization of crystallized and relaxed amorphous Mg-Zn-Ca alloy ribbons for nerve regeneration application // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 489. P. 71–76.
720. Guan R., Cipriano A.F., Zhao Z., Lock J., Tie D., Zhao T., Cui T., Liu H. Development and evaluation of a magnesium–zinc–strontium alloy for biomedical applications – alloy processing, microstructure, mechanical properties, and biodegradation // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. Vol. 33, № 7. P. 3661–3669.
721. Feyerabend F., Fischer J., Holtz J., Witte F., Willumeit R., Drücker H., Vogt C., Hort N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 5. P. 1834–1842.
722. Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 65. P. 188–193.
723. Rahman M., Li Y., Wen C. Realization and characterization of double-layer Ca-P coating on WE43 Mg alloy for biomedical applications // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 398. P. 126091.
724. Cui L.-Y., Cheng S.-C., Liang L.-X., Zhang J.-C., Li S.-Q., Wang Z.-L., Zeng R.-C. In vitro corrosion resistance of layer-by-layer assembled polyacrylic acid multilayers induced Ca–P coating on magnesium alloy AZ31 // *Bioactive Materials*. 2020. Vol. 5, № 1. P. 153–163.
725. Abdelkebir K., Morin-Grognon S., Gaudière F., Coquerel G., Labat B., Atmani H., Ladam G. Biomimetic layer-by-layer templates for calcium phosphate biomineralization // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, № 9. P. 3419–3428.
726. Xia K., Pan H., Wang T., Ma S., Niu J., Xiang Z., Song Y., Yang H., Tang X., et al. Effect of Ca/P ratio on the structural and corrosion properties of biomimetic Ca P coatings on ZK60 magnesium alloy // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 72. P. 676–681.
727. Chunyan Z., Shiyu Z., Xinpeng L., Hongchuan H. Microstructure and corrosion properties of calcium phosphate coating on magnesium alloy prepared by hydrothermal treatment at various pH values // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. Vol. 47, № 10. P. 2993–2999.
728. Su Y., Li K., Wang J. Microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of sprayed Ca–P coating for micropatterning carbon/carbon substrate surface // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, № 6. P. 7374–7387.

729. Zhang S., Liu Q., Li L., Bai Y., Yang B. The controllable lanthanum ion release from Ca-P coating fabricated by laser cladding and its effect on osteoclast precursors // *Materials Science and Engineering C*. 2018. Vol. 93. P. 1027–1035.
730. Su Y., Li K., Zhu X., Wang C., Zhang Y. Microwave-hydrothermal method post-treatment of sprayed Ca-P coating // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, № 1. P. 874–884.
731. Su Y., Li K., Hou X., He S. Surface defects repairing of sprayed Ca-P coating by the microwave-hydrothermal method // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, № 17. P. 21699–21709.
732. Etminkanfar M.R., Khalil-Allafi J., Montaseri A., Vatankhah-Barenji R. Endothelialization and the bioactivity of Ca-P coatings of different Ca/P stoichiometry electrodeposited on the Nitinol superelastic alloy // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 62. P. 28–35.
733. Yang X., Zhang B., Lu J., Chen J., Zhang X., Gu Z. Biomimetic Ca-P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, № 9. P. 2700–2704.
734. LeGeros J.P., Lin S.J., Mijares D., Dimaano F., LeGeros R.Z. Electrochemically deposited calcium phosphate coating on titanium alloy substrates // *Key Engineering Materials*. 2005. Vol. 284–286. P. 247–250.
735. Tan L.L., Wang Q., Geng F., Xi X.S., Qiu J.H., Yang K. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2010. Vol. 20, № Suppl. 2. P. s648–s654.
736. Wan P., Tan L., Yang K. Surface modification on biodegradable magnesium alloys as orthopedic implant materials to improve the bio-adaptability: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2016. Vol. 32, № 9. P. 827–834.
737. Li L.-Y., Cui L.-Y., Zeng R.-C., Li S.-Q., Chen X.-B., Zheng Y., Kannan M.B. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 79. P. 23–36.
738. Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, № 18. P. 3413–3431.
739. Sun J., Zhu Y., Meng L., Chen P., Shi T., Liu X., Zheng Y. Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance // *Acta Biomaterialia*. 2016. Vol. 45. P. 387–398.
740. Blacklock J., Sievers T.K., Handa H., You Y.Z., Oupický D., Mao G., Möhwald H. Cross-linked bioreducible layer-by-layer films for increased cell adhesion and transgene expression // *Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, № 16. P. 5283–5291.
741. Vandrovcova M., Douglas T.E.L., Mróz W., Musial O., Schaubroeck D., Budner B., Syroka R., Dubruel P., Bacakova L. Pulsed laser deposition of magnesium-doped calcium phosphate coatings on porous polycaprolactone scaffolds produced by rapid prototyping // *Materials Letters*. 2015. Vol. 148. P. 178–183.
742. Wong H.M., Zhao Y., Leung F.K.L., Xi T., Zhang Z., Zheng Y., Wu S., Luk K.D.K., Cheung K.M.C., et al. Functionalized polymeric membrane with enhanced mechanical and biological properties to control the degradation of magnesium alloy // *Advanced Healthcare Materials*. 2017. Vol. 6, № 8. P. 1601269.
743. Domingos M., Intranuovo F., Gloria A., Gristina R., Ambrosio L., Bártolo P.J., Favia P. Improved osteoblast cell affinity on plasma-modified 3-D extruded PCL scaffolds // *Acta Biomaterialia*. 2013. Vol. 9, № 4. P. 5997–6005.
744. Dash T.K., Konkimalla V.B. Poly- $\epsilon$ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review // *Journal of Controlled Release*. 2012. Vol. 158, № 1. P. 15–33.
745. Li L.H., Sankara Narayanan T.S.N., Kim Y.K., Kong Y.M., Park I.S., Bae T.S., Lee M.H. Deposition of microarc oxidation-polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 562. P. 561–567.
746. Zomorodian A., Garcia M.P., Moura e Silva T., Fernandes J.C.S., Fernandes M.H., Montemor M.F. Biofunctional composite coating architectures based on polycaprolactone and nanohydroxyapatite for controlled corrosion activity and enhanced biocompatibility of magnesium AZ31 alloy // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 48. P. 434–443.
747. Mavis B., Demirtaş T.T., Gümüşderelioğlu M., Gündüz G., Çolak Ü. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate // *Acta Biomaterialia*. 2009. Vol. 5, № 8. P. 3098–3111.
748. Xu W., Yagoshi K., Koga Y., Sasaki M., Niidome T. Optimized polymer coating for magnesium alloy-based bioresorbable scaffolds for long-lasting drug release and corrosion resistance // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. Vol. 163. P. 100–106.
749. Wong H.M., Yeung K.W.K., Lam K.O., Tam V., Chu P.K., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31, № 8. P. 2084–2096.

750. Xu L., Yamamoto A. Characteristics and cytocompatibility of biodegradable polymer film on magnesium by spin coating // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. Vol. 93. P. 67–74.
751. Maki Y., Kashiwagi S., Kimizuka Y. Laser vaccine adjuvants: Light-augmented immune responses // *Vaccine*. 2021. Vol. 39, № 46. P. 6805–6812.
752. Katdare A., Thakkar S., Dhepale S., Khunt D., Misra M. Fatty acids as essential adjuvants to treat various ailments and their role in drug delivery: A review // *Nutrition*. 2019. Vol. 65. P. 138–157.
753. Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders // *Neurochemistry International*. 2016. Vol. 95.
754. Kelm G.R., Wickett R.R. The role of fatty acids in cosmetic technology // *Fatty Acids*. 2017. P. 385–404.
755. Yuan Y., Zhang N., Tao W., Cao X., He Y. Fatty acids as phase change materials: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 29. P. 482–498.
756. Pantoja M., Alvarado T., Cakmak M., Cavicchi K.A. Stearic acid infused polyurethane shape memory foams // *Polymer*. 2018. Vol. 153. P. 131–138.
757. Ahmad M.U. (ed.) *Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications*. American Oil Chemists' Society, Elsevier, 2017. 593 p.
758. Patti A., Lecocq H., Serghei A., Acierno D., Cassagnau P. The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 96. P. 1–33.
759. Shaki H., Vasheghani-Farahani E., Ganji F., Jafarzadeh-Holagh S., Taebnia N., Dolatshahi-Pirouz A. A self assembled dextran-stearic acid-spermine nanocarrier for delivery of rapamycin as a hydrophobic drug // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2021. Vol. 66. P. 102768.
760. Öztürk A.A., Aygül A., Şenel B. Influence of glyceryl behenate, tripalmitin and stearic acid on the properties of clarithromycin incorporated solid lipid nanoparticles (SLNs): Formulation, characterization, antibacterial activity and cytotoxicity // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019. Vol. 54. P. 101240.
761. Khalifeh S., Burleigh T.D. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2018. Vol. 6, № 4. P. 327–336.
762. Zhang L., Mohammed E.A.A., Adriaens A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 56–64.
763. Zhou Y.Y., Du Y.Z., Wang L., Yuan H., Zhou J.P., Hu F.Q. Preparation and pharmacodynamics of stearic acid and poly (lactic-co-glycolic acid) grafted chitosan oligosaccharide micelles for 10-hydroxycamptothecin // *International Journal of Pharmaceutics*. 2010. Vol. 393, № 1–2. P. 144–152.
764. Robson H., Craig D.Q.M., Deutsch D. An investigation into the release of cefuroxime axetil from taste-masked stearic acid microspheres. III. The use of DSC and HSDSC as means of characterising the interaction of the microspheres with buffered media // *International Journal of Pharmaceutics*. 2000. Vol. 201, № 2. P. 211–219.
765. Feng Y., Chen S., Frank Cheng Y. Stearic acid modified zinc nano-coatings with superhydrophobicity and enhanced antifouling performance // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 340. P. 55–65.
766. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic Acid/CeO<sub>2</sub> bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 834. P. 155210.
767. Hu C., Xie X., Ren K. A facile method to prepare stearic acid-TiO<sub>2</sub>/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 882. P. 160636.
768. Shi S.C., Peng Y.Q. Preparation and tribological studies of stearic acid-modified biopolymer coating // *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 138. P. 105304.
769. Zhang Q., Wan Y., Li Y., Yang S., Yao W. Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 280. P. 545–549.
770. Calvo B., Cepeda E.A. Solubilities of stearic acid in organic solvents and in azeotropic solvent mixtures // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2008. Vol. 53, № 3. P. 628–633.
771. Noubigh A. Stearic acid solubility in mixed solvents of (water + ethanol) and (ethanol + ethyl acetate): Experimental data and comparison among different thermodynamic models // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 296. P. 112101.

772. Smith G.P.S., McLaughlin A.W., Clarkson A.N., Gordon K.C., Walker G.F. Raman microscopic imaging of electrospun fibers made from a polycaprolactone and polyethylene oxide blend // *Vibrational Spectroscopy*. 2017. Vol. 92. P. 27–34.
773. Mantecón-Oria M., Diban N., Berciano M.T., Rivero M.J., David O., Lafarga M., Tapia O., Urtiaga A. Hollow fiber membranes of PCL and PCL/graphene as scaffolds with potential to develop in vitro blood- brain barrier models // *Membranes*. 2020. Vol. 10, № 8. P. 1–18.
774. Kotula A.P., Snyder C.R., Migler K.B. Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via Raman spectroscopy // *Polymer*. 2017. Vol. 117. P. 1–10.
775. Muñoz-Escobar A., Reyes-López S.Y. Antifungal susceptibility of *Candida* species to copper oxide nanoparticles on polycaprolactone fibers (PCL-CuONPs) // *PLoS ONE*. 2020. Vol. 15, № 2. P. 0228864.
776. Unalan I., Slavik B., Buettner A., Goldmann W.H., Frank G., Boccaccini A.R. Physical and antibacterial properties of peppermint essential oil loaded poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) electrospun fiber mats for wound healing // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019. Vol. 7. P. 00346.
777. Ermeýdan M.A., Cabane E., Hass P., Koetz J., Burgert I. Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly( $\epsilon$ -caprolactone) grafting into the cell walls // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16, № 6. P. 3313–3321.
778. Hartman O., Zhang C., Adams E.L., Farach-Carson M.C., Petrelli N.J., Chase B.D., Rabolt J.F. Biofunctionalization of electrospun PCL-based scaffolds with perlecan domain IV peptide to create a 3-D pharmacokinetic cancer model // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31, № 21. P. 5700–5718.
779. Kister G., Cassana G., Bergounhon M., Hoarau D., Vert M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone by Raman spectroscopy // *Polymer*. 2000. Vol. 41, № 3. P. 925–932.
780. Taddei P., Tinti A., Fini G. Vibrational spectroscopy of polymeric biomaterials // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001. Vol. 32, № 8. P. 619–629.
781. Baranowska-Korczyc A., Warowicka A., Jasiurkowska-Delaporte M., Grzeškowiak B., Jarek M., Maciejewska B.M., Jurga-Stopa J., Jurga S. Antimicrobial electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds for gingival fibroblast growth // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 24. P. 19647–19656.
782. Parsaie A., Mohammadi-Khanaposhtani M., Riazi M., Tamsilian Y. Magnesium stearate-coated superhydrophobic sponge for oil/water separation: Synthesis, properties, application // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 251. P. 117105.
783. De Veij M., Vandenebee P., De Beer T., Remon J.P., Moens L. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. Vol. 40, № 3. P. 297–307.
784. Eshelman E., Daly M.G., Slater G., Dietrich P., Gravel J.F. An ultraviolet Raman wavelength for the in-situ analysis of organic compounds relevant to astrobiology // *Planetary and Space Science*. 2014. Vol. 93–94. P. 65–70.
785. Mars K., Lioe D.X., Kawahito S., Yasutomi K., Kagawa K., Yamada T., Hashimoto M. Label-free biomedical imaging using high-speed lock-in pixel sensor for stimulated Raman scattering // *Sensors*. 2017. Vol. 17, № 11. P. 2581.
786. Lothenbach B., Nied D., L'Hôpital E., Achiedo G., Dauzères A. Magnesium and calcium silicate hydrates // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 77. P. 60–68.
787. Vaghefinazari B., Wang C., Mercier D., Mei D., Seyeux A., Marcus P., Blawert C., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L. Adverse effect of 2,5PDC corrosion inhibitor on PEO coated magnesium // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 192. P. 109830.
788. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.002>
789. Bushueva E.G., Mozgunova E.A., Turlo E.M., Elizaryev K.A. Structure and corrosion resistance of the layers formed on chromium-nickel steel by electron beam processing // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 31. P. 558–561.
790. Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // *Materials and Design*. 2014. Vol. 56. P. 862–871.
791. Warren A.S. Developments and challenges for aluminum – A boeing perspective // *Materials Forum*. 2004. Vol. 28. P. 24–31.
792. Zhu Y., Sun K., Frankel G.S. Intermetallic phases in aluminum alloys and their roles in localized corrosion // *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165, № 11. P. C807–C820.

793. Zhang Q., Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. Vol. 12, № 7. P. 1453–1472.
794. Palcut M., Đuriška L., Špoták M., Vrbovský M., Gerháťová Ž., Černíčková I., Janovec J. Electrochemical corrosion of Al-Pd alloys in HCl and NaOH solutions. 2017. Vol. 53. P. 333–340.
795. Li J., Dang J., Li J., Dang J. A summary of corrosion properties of Al-rich solid solution and secondary phase particles in Al alloys // *Metals*. 2017. Vol. 7, № 3. P. 84.
796. Chaturvedi M.C. (ed.) *Welding and joining of aerospace materials*. Woodhead Publ., 2012. 430 p.
797. Queiroz F.M., Donatus U., Prada Ramirez O.M., de Sousa Araujo J.V., Gonçalves de Viveiros B.V., Lamaka S., Zheludkevich M., Masoumi M., Vivier V., et al. Effect of unequal levels of deformation and fragmentation on the electrochemical response of friction stir welded AA2024-T3 alloy // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 313. P. 271–281.
798. Lomolino S., Tovo R., Dos Santos J. On the fatigue behaviour and design curves of friction stir butt-welded Al alloys // *International Journal of Fatigue*. 2005. Vol. 27, № 3. P. 305–316.
799. Zhang X., Liu B., Zhou X., Wang J., Hashimoto T., Luo C., Sun Z., Tang Z., Lu F. Laser welding introduced segregation and its influence on the corrosion behaviour of Al-Cu-Li alloy // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 135. P. 177–191.
800. Chen Q., Lin S., Yang C., Fan C., Ge H. Grain fragmentation in ultrasonic-assisted TIG weld of pure aluminum // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 39. P. 403–413.
801. Zhang D., Wang G., Wu A., Zhao Y., Li Q., Liu X., Meng D., Song J., Zhang Z. Study on the inconsistency in mechanical properties of 2219 aluminium alloy TIG-welded joints // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 777. P. 1044–1053.
802. Lin Y.T., Wang M.C., Zhang Y., He Y.Z., Wang D.P. Investigation of microstructure evolution after post-weld heat treatment and cryogenic fracture toughness of the weld metal of AA2219 VPTIG joints // *Materials and Design*. 2017. Vol. 113. P. 54–59.
803. Li H., Zou J., Yao J., Peng H. The effect of TIG welding techniques on microstructure, properties and porosity of the welded joint of 2219 aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 727. P. 531–539.
804. Niu L.Q., Li X.Y., Zhang L., Liang X.B., Li M. Correlation between microstructure and mechanical properties of 2219-T8 aluminum alloy joints by VPTIG welding // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2017. Vol. 30, № 5. P. 438–446.
805. Cong B., Qi B., Zhou X., Luo J. Microstructure and mechanical properties of ultrafast-convert VPTIG arc welding of 2219 high strength aluminum alloy // *Hanjie Xuebao/Transactions of the China Welding Institution*. 2010. Vol. 31, № 4. P. 85–88.
806. Zhang C., Gao M., Li G., Chen C., Zeng X.Y. Strength improving mechanism of laser arc hybrid welding of wrought AA 2219 aluminium alloy using AlMg<sub>5</sub> wire // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2013. Vol. 18, № 8. P. 703–710.
807. Proton V., Alexis J., Andrieu E., Blanc C., Delfosse J., Lacroix L., Odemer G. Influence of post-welding heat treatment on the corrosion behavior of a 2050-T3 aluminum-copper-lithium alloy friction stir welding joint // *Journal of The Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, № 5. P. C139.
808. Proton V., Alexis J., Andrieu E., Delfosse J., Lafont M.-C., Blanc C. Characterisation and understanding of the corrosion behaviour of the nugget in a 2050 aluminium alloy friction stir welding joint // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 73. P. 130–142.
809. Li S., Dong H., Shi L., Li P., Ye F. Corrosion behavior and mechanical properties of Al-Zn-Mg aluminum alloy weld // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 123. P. 243–255.
810. Falcón J.M., Otubo L.M., Aoki I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anti-corrosion coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 303. P. 319–329.
811. Nardeli J.V., Snihirova D.V., Fugivara C.S., Montemor M.F., Pinto E.R.P., Messaddecq Y., Benedetti A.V. Localised corrosion assesement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 422–435.
812. Bocchi S., Cabrini M., D'Urso G., Giardini C., Lorenzi S., Pastore T. The influence of process parameters on mechanical properties and corrosion behavior of friction stir welded aluminum joints // *Journal of Manufacturing Processes*. 2018. Vol. 35. P. 1–15.
813. Sinhmar S., Dwivedi D.K. A study on corrosion behavior of friction stir welded and tungsten inert gas welded AA2014 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 133. P. 25–35.
814. Longgang H., Jiajia Y., Di Z., Linzhong Z., Li Z., Jishan Z. Corrosion behavior of friction stir welded Al-Mg-(Zn) alloys // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. Vol. 46, № 9. P. 2437–2444.

815. Won S., Seo B., Park J.M., Kim H.K., Song K.H., Min S.-H., Ha T.K., Park K. Corrosion behaviors of friction welded dissimilar aluminum alloys // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 144. P. 652–660.
816. Skupov A.A., Pantelev M.D., Ioda E.N. Microstructure and mechanical properties of V-1579 and V-1481 laser welds // *Proceedings of VIAM*. 2017. № 7. P. 7–7.
817. Ryabov D.K., Vakhromov R.O., Ivanova A.O. Effect of small addition of alloying elements with high solubility in aluminium on microstructure of ingots and cold-rolled sheets of Al-Mg-Sc alloy // *Proceedings of VIAM*. 2015 Janu. № 9. P. 5–5.
818. Сплав на основе алюминия: патент 2576286 РФ. № 2014119988/02; заявл. 19.05.2014; опубл. 27.02.16, Бюл. №6. 7 с.
819. Gungor B., Kaluc E., Taban E., Sik A. Mechanical and microstructural properties of robotic Cold Metal Transfer (CMT) welded 5083-H111 and 6082-T651 aluminum alloys // *Materials & Design*. 2014. Vol. 54. P. 207–211.
820. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталаяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава 1579 в 0,5М растворе NaCl // *Химическая технология*. 2019. № 14. P. 652–656.
821. Shi H., Tian Z., Hu T., Liu F., Han E.-H., Taryba M., Lamaka S.V. Simulating corrosion of Al<sub>3</sub>CuMg phase by measuring ionic currents, chloride concentration and pH // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 178–186.
822. Guseva O., Schmutz P., Suter T., von Trzebiatowski O. Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54, № 19. P. 4514–4524.
823. Yan S., Chen H., Ma C., Nie Y., Wang X., Qin Q.H. Local corrosion behaviour of hybrid laser-MIG welded Al–Zn–Mg alloy joints // *Materials & Design*. 2015. Vol. 88. P. 1353–1365.
824. Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Pt 1: Improved corrosion performance // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 92. P. 118–126.
825. Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Pt 2: Mechanistic investigations // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 92. P. 127–135.
826. Coelho L.B., Cossement D., Olivier M.-G. Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 130. P. 177–189.
827. Chen Y., Song X., Zhou J., Liu H., Yang Y. The study on the overall plasma electrolytic oxidation for 6061–7075 dissimilar aluminum alloy welded parts based on the dielectric breakdown theory // *Materials*. 2018. Vol. 11, № 1. P. 63.
828. Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Gonzalez J., Pardo A., Merino M.C. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2017. Vol. 27, № 7. P. 1439–1454.
829. Dehnavi V., Shoesmith D.W., Luan B.L., Yari M., Liu X.Y., Rohani S. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 161. P. 49–58.
830. Kasalica B., Radić-Perić J., Perić M., Petković-Benazzouz M., Belča I., Sarvan M. The mechanism of evolution of microdischarges at the beginning of the PEO process on aluminum // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 298. P. 24–32.
831. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A. et al. Study of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum composites // *Metals*. 2018. Vol. 8, № 6. P. 459.
832. Serdechnova M., Mohedano M., Bouali A., Höche D., Kuznetsov B., Karpushenkov S., Blawert C., Zheludkevich M. Role of phase composition of PEO coatings on AA2024 for *in-situ* LDH growth // *Coatings*. 2017. Vol. 7, № 11. P. 190.
833. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, № 12. P. 2897–2905.
834. Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 2. P. 672–693.
835. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Petkovic M., Kasalica B., Nedic Z., Zekovic L. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 10. P. 3258–3265.

836. Liu X., Wang S., Du N., Li X., Zhao Q. Evolution of the Three-Dimensional structure and growth model of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy // *Coatings*. 2018. Vol. 8, № 3. P. 105.
837. Sieber M., Simchen F., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys – substrate effect on wear and corrosion performance // *Metals*. 2018. Vol. 8, № 5. P. 356.
838. Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 101. P. 201–207.
839. Ghafaripoor M., Raeissi K., Santamaria M., Hakimizad A. The corrosion and tribocorrosion resistance of PEO composite coatings containing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on 7075 Al alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 349. P. 470–479.
840. Liu Y.-F., Liskiewicz T., Yerokhin A., Korenyi-Both A., Zabinski J., Lin M., Matthews A., Voevodin A.A. Fretting wear behavior of duplex PEO/chameleon coating on Al alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 352. P. 238–246.
841. Sung D., Kim D., Park J.-H., Kim Y., Chung W. Effect of composite PEO film containing titanium oxides on the corrosion resistance of Al 6061 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 309. P. 698–702.
842. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Эффективная защита сварного соединения алюминиевого сплава 1579 от локального коррозионного разрушения // *Морские интеллектуальные технологии*. 2019. Vol. 3, № 3 (45). P. 71–76.
843. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионная защита сварного соединения алюминиевого сплава // *Химическая технология*. 2019. № 13. P. 636–640.
844. Патент РФ 2703087. Способ получения защитных антикоррозионных покрытий на сплавах алюминия со сварными швами / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. № 2019114977; заявл. 15.05.2019; опубл. 15.10.2019, Бюл. № 29.
845. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Corrosion mechanism of the 1579 Al alloy with welded joint protected by PEO and composite coatings: SVET and SIET studies // *EUROCORR 2017 – The Annual Congress of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress and Process Safety Congress 2017*. 2017. 1–9 p.
846. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorokin V.S., Vyalii I.E., Gnedenkov S.V. Electrochemical studies of the composite polymer-containing coating on the 1579 aluminium alloy with welded joint // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 369, № 1. P. 012015.
847. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Protective coatings on the 1579 aluminium alloy with welded joint for the offshore constructions // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers*, 2018. Vol. 2018-June. P. 321–326.
848. Golestani-Fard F., Bayati M.R., Zargar H.R., Abbasi S., Rezaei H.R. MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titanium composite films: Formation stages and effect of the growth time // *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46, № 12. P. 2422–2426.
849. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Electrochemical impedance spectroscopy of oxide layers on the titanium surface // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. Vol. 41, № 8. P. 858–865.
850. Sobolev A., Kossenko A., Zinigrad M., Borodianskiy K. An investigation of oxide coating synthesized on an aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in molten salt // *Applied Sciences*. 2017. Vol. 7, № 9. P. 889.
851. Liu H., Pan W., Si F., Huang K., Liu Y., Liu J. Enhanced compressive property of Al composite foams at elevated temperatures via plasma electrolytic oxidation // *Metals*. 2018. Vol. 8, № 2. P. 118.
852. Akbari E., Di Franco F., Ceraolo P., Raeissi K., Santamaria M., Hakimizad A. Electrochemically-induced TiO<sub>2</sub> incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 143. P. 314–328.
853. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion and microstructure of the aircraft aluminium alloy // *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 806. P. 64–69.
854. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Imshinetskiy I.M., Vyalii I.E., Gnedenkov S.V. Effect of microstructure on the corrosion resistance of TIG welded 1579 alloy // *Materials*. 2019. Vol. 12, № 16. P. 2615.
855. Peng Z., Li J., Sang F., Chen Y., Zhang X., Zheng Z., Pan Q. Structures and tensile properties of Sc-containing 1445 Al-Li alloy sheet // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 747. P. 471–483.
856. Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50, № 16. P. 4021–4035.

857. Novotny G.M., Ardell A.J. Precipitation of Al<sub>3</sub>Sc in binary Al–Sc alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 318, № 1–2. P. 144–154.
858. Yin Z., Pan Q., Zhang Y., Jiang F. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg based alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. 280, № 1. P. 151–155.
859. Ralston K.D., Fabijanic D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, № 4. P. 1729–1736.
860. Cavanaugh M.K., Birbilis N., Buchheit R.G., Bovard F. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al<sub>3</sub>Sc in high strength Al-alloys // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56, № 11. P. 995–998.
861. Xia X. Precipitation and recrystallization in Al–Mn AA3104 alloy // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 28, № 10. P. 1213–1218.
862. Vlach M., Stulikova I., Smola B., Kekule T., Kudrnova H., Danis S., Gemma R., Ocenasek V., Malek J., et al. Precipitation in cold-rolled Al–Sc–Zr and Al–Mn–Sc–Zr alloys prepared by powder metallurgy // *Materials Characterization*. 2013. Vol. 86. P. 59–68.
863. Liu D., Wang J., Li J. Microstructures evolution and mechanical properties disparity in 2070 Al–Li alloy with minor Sc addition // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2018. Vol. 28, № 11. P. 2151–2161.
864. Harada Y., Dunand D. Microstructure of Al<sub>3</sub>Sc with ternary transition-metal additions // *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. 329–331. P. 686–695.
865. Li Z., Zhang Z., Chen X.G. Effect of magnesium on dispersoid strengthening of Al–Mn–Mg–Si (3xxx) alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2016. Vol. 26, № 11. P. 2793–2799.
866. Liu K., Nabawy A.M., Chen X.G. Influence of TiB<sub>2</sub> nanoparticles on elevated-temperature properties of Al–Mn–Mg 3004 alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2017. Vol. 27, № 4. P. 771–778.
867. Lucadamo G., Yang N.Y.C., Marchi C.S., Lavernia E.J. Microstructure characterization in cryomilled Al 5083 // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 430, № 1–2. P. 230–241.
868. Lyndon J.A., Gupta R.K., Gibson M.A., Birbilis N. Electrochemical behaviour of the β-phase intermetallic (Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminium–magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 70. P. 290–293.
869. Ren L., Gu H., Wang W., Wang S., Li C., Wang Z., Zhai Y., Ma P. The microstructure and properties of an Al–Mg–0.3Sc alloy deposited by wire arc additive manufacturing // *Metals*. 2020. Vol. 10. P. 320.
870. Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys : understanding, performance, and testing. John Wiley, 2010. 719 p.
871. Wong T.W., Hadadzadeh A., Benoit M.J., Wells M.A. Impact of homogenization heat treatment on the high temperature deformation behavior of cast AZ31B magnesium alloy // *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. Vol. 254. P. 238–247.
872. Wang Y., Zhou P., Peng Y., Du Y., Sundman B., Long J., Xu T., Zhang Z. A thermodynamic description of the Al–Co–Ni system and site occupancy in Co + AlNi<sub>3</sub> composite binder phase // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 687. P. 855–866.
873. Birbilis N., Buchheit R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys // *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, № 4. P. B140.
874. Huang Z.L., Wang K., Zhang Z.M., Li B., Xue H.S., Yang D.Z. Effects of Mg content on primary Mg<sub>2</sub>Si phase in hypereutectic Al–Si alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2015. Vol. 25, № 10. P. 3197–3203.
875. Linardi E., Haddad R., Lanzani L. Stability analysis of the Mg<sub>2</sub>Si phase in AA6061 aluminum alloy // *Procedia Materials Science*. 2012. Vol. 1. P. 550–557.
876. Wu K., Yuan X., Li T., Wang H., Xu C., Luo J. Effect of ultrasonic vibration on TIG welding– brazing joining of aluminum alloy to steel // *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 266. P. 230–238.
877. Ardeshiri A., Sohi M.H., Safaei A. Surface alloying of A2618 aluminum with silicon and iron by TIG process // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 310. P. 87–92.

## Список условных сокращений и обозначений

### Условные сокращения и символы

Сокращение или условное обозначение	Значение
2θ	двойной брэговский угол при съемке РФА-спектра
8HQ	8-оксихинолин
ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
АВВ	анодное выделение водорода
АПАВ	анионное поверхностно-активное вещество
ГФ-электролит	электролит, содержащий глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия
КВВ	катодное выделение водорода
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)
МДО	микродуговое оксидирование
НКЭ	насыщенный каломельный электрод
ОДЭ	отрицательный дифференц-эффект
ПВДФ	поливинилиденфторид
ПКЛ	поликапролактон
ПТФЭ	политетрафторэтилен
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СК	стеариновая кислота
СФ-электролит	электролит, содержащий ортосиликат и фторид натрия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИ	эффективность действия ингибитора
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема
Аб	бычий сывороточный альбумин
$A_p$	площадь проекции упругого контакта при $F_{MAX}$
$A_s$	площадь контакта при $F_{MAX}$
ВМ	base metal, основной металл
BSE	back-scattering electrons, обратно-рассеянные электроны
ВТА	бензотриазол
$C_1$	емкость внешнего слоя покрытия/пленки

Сокращение или условное обозначение	Значение
$C_2$	емкость внутреннего слоя покрытия/пленки
$C_{dl}$	емкость двойного электрического слоя
Cell	клеточная линия фибробластов L929
CPE	constant phase element, элемент постоянного сдвига фаз
$D$	глубина проникновения индентора при $F_{MAX}$
$D_c$	глубина проникновения индентора, при которой он находится в контакте с материалом в ходе снятия нагрузки
DLD	direct laser deposition, метод лазерной порошковой наплавки
DMEM	или D-MEM, Dulbecco's modified Eagle's medium, модифицированная по Дульбекко среда Eagle
DW	дистиллированная вода
$E$	электродный потенциал
EBSS	Earle's balance salt solution, сбалансированный солевой раствор Earle
$E_c$	потенциал коррозии
EIS	электрохимическая импедансная спектроскопия
EPD	electrophoretic deposition, электрофоретическое осаждение
$f$	частота сигнала при снятии импедансного спектра
FBS	fetal bovine serum, фетальная (эмбриональная) бычья сыворотка
FCS	fetal calf serum, эмбриональная телячья сыворотка
$F_{MAX}$	приложенная максимальная нагрузка
FSW	friction stir welding, сварка трением с перемешиванием
FZ	fusion zone, зона плавления
HA	гидроксиапатит
HAZ	heat affected zone, зона термического влияния
HBSS	Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса
$H_{IT}$	indentation hardness, твердость по восстановленному отпечатку
HEPES	4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоная кислота
HM	универсальная микротвердость (по Мартенсу)
HNT	halloysite nanotubes, галлуазитные нанотрубки
$I$	плотность тока
$I_{анод}$	общий анодный ток
$I_{катод}$	общий катодный ток
$i_{a,max}$	пиковые значения плотности анодного тока

Сокращение или условное обозначение	Значение
$i_{c,max}$	пиковые значения плотности катодного тока
$I_C$	плотность тока коррозии
$i_z$	плотность тока по оси $z$
$j$	мнимая единица
$L$	индуктивность
LBL	layer-by-layer self-assembly technique, метод послойной самосборки
$L_{C2}$	критическая нагрузка, при которой происходит отслаивание участков покрытия, появление трещин и сколов возле края следа индентора
$L_{C3}$	критическая нагрузка, при которой происходит пластичное истирание покрытия до подложки
LDH	layered double hydroxide, двойные гидроксидные слои
LEIS	local electrochemical impedance spectroscopy, локальная электрохимическая импедансная спектроскопия
LEV	метод Левенберга–Марквардта
MEM	minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium, минимальная необходимая среда, среда для культивирования клеток млекопитающих
$Mg(8HQ)_2$	оксихинолинат магния
MRSA	метициллинрезистентный золотистый стафилококк
$n$	экспоненциальный коэффициент
NPs	наночастицы
OCP	потенциал разомкнутой цепи, метод измерения электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода
OSP	optical scanning profiler method, оптическая сканирующая профилометрия
$\rho$	плотность исследуемого материала
PBS	phosphate buffered saline, фосфатно-солевой буфер
PDP	потенциодинамическая поляризация
PED	pulse electrodeposition, метод импульсного электроосаждения
$P_H$	скорость коррозионной деградации образца согласно волюмометрическому методу
$pH_{max}$	максимальное значение локального pH в анодной области
$pH_{min}$	минимальное значение локального pH в катодной области
$P_w$	скорость коррозионной деградации образца согласно гравиметрическому методу
$Q$	коэффициент <i>CPE</i> или постоянная <i>CPE</i>
$Q_1$	коэффициент <i>CPE</i> , описывающий емкость внешнего слоя покрытия/пленки
$Q_2$	коэффициент <i>CPE</i> , описывающий емкость внутреннего слоя покрытия/пленки

Сокращение или условное обозначение	Значение
$R$	сопротивление
$R_1$	сопротивление внешнего слоя покрытия/пленки
$R_2$	сопротивление внутреннего слоя покрытия/пленки
$R_{ct}$	сопротивление переносу заряда
$R_e, R_s$	сопротивление электролита
$R_p$	поляризационное сопротивление
$S_a$	параметр шероховатости, среднее по площади арифметическое значение отклонений профиля в пределах базовой линии
SA	золотистый стафилококк ( <i>Staphylococcus aureus</i> )
Sal	салицилальдоксим
SBF	simulated body fluid; жидкость, имитирующая по ионному составу плазму крови человека
SE	secondary electrons, вторичные электроны
SIET	scanning ion-selective electrode technique, метод сканирующего ионоселективного электрода
SKP	scanning Kelvin probe method, метод сканирующего зонда Кельвина
SKPFM	scanning Kelvin probe force microscopy, сканирующая атомно-силовая микроскопия с зондом Кельвина
SVET	scanning vibrating electrode technique, метод сканирующего вибрирующего зонда
TIG	tungsten inert gas welding, сварка вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа
TRIS	2-амино-2-гидрокси-метил-пропан-1,3-диол, $C_4H_{11}NO_3$ (трис(гидрокси-метил)аминометан, $(HOCH_2)_3CNH_2$ )
$V_H$	скорость выделения водорода
$V_{H_2}$	объем выделившегося водорода
$Y$	модуль упругости, модуль Юнга
$Z$	импеданс
$Z_{CPE}$	импеданс элемента <i>CPE</i>
$\alpha$ -MEM	minimum essential medium Eagle, alpha modification; минимальная необходимая среда Eagle, альфа-модификация
$\beta_a$	тафелевский угол наклона анодного участка поляризационной кривой

Сокращение или условное обозначение	Значение
$\beta_c$	тафелевский угол наклона катодного участка поляризационной кривой
$\Delta E$	разница пиковых значений локальных потенциалов, измеренных между катодными и анодными участками образцов
$\Delta G$	свободная энергия Гиббса
$\Delta i_{max}$	максимальная разница плотности тока между значениями в анодной и катодной области образца
$\Delta pH$	максимальная разница значений pH в анодной и катодной областях
$\Delta W$	скорость потери массы материала при выдержке в коррозионной среде
$\theta$	фазовый угол
$\sum V_{H_2}/S$	суммарный объем выделившегося водорода, нормированный на площадь поверхности образца
$\chi^2$	критерий хи-квадрат (статистический критерий для проверки гипотезы)
$w$	угловая частота
$ Z $	модуль импеданса

### **Обозначения сформированных покрытий**

Сокращение или условное обозначение	Значение
ГП-1ИА	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в ацетоне
ГП-1ИД	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане.
ГП-ИД	гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина с последующим нанесением поликапролактона, растворенного в дихлорметане
ГП-1СП	гибридное покрытие, полученное в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П
ГП-2СП	гибридное покрытие, полученное путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П в результате последовательного нанесения защитных слоев.
ГФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия
КП-А	композиционное покрытие, сформированное методом ПЭО, без ингибитора, обработанное раствором поликапролактона в ацетоне с концентрацией 60 г/л

Сокращение или условное обозначение	Значение
КП-Д	композиционное покрытие, сформированное методом ПЭО, без ингибитора, обработанное раствором поликапролактона в дихлорметане с концентрацией 60 г/л
КП-П	композиционное покрытие, полученное двукратной обработкой образца с ПЭО-слоем в растворе поликапролактона в дихлорметане с концентрацией 60 г/л
КП-СВЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1:1.
КП-СЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-СД	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с базовым ПЭО-слоем в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
ПЭО-И	базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина
ПЭО-покрытие, ПЭО-слой	покрытие (слой), сформированное методом плазменного электролитического оксидирования
ПЭО+УПТФЭ (1x, 3x)	композиционное покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующим нанесением УПТФЭ. 1x, 3x – кратность операции нанесения полимера
ПЭО+ПВДФ	композиционное покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующим нанесением поливинилиденфторида
ПЭО+8HQ	ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином
ПЭО+8HQ+УПТФЭ (1x, 3x)	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением УПТФЭ. 1x, 3x – кратность операции нанесения полимера
ПЭО+8HQ+ПВДФ	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением ПВДФ
СФ-покрытие	ПЭО-покрытие, полученное в электролите, содержащем ортосиликат и фторид натрия

### **Андрей Сергеевич Гнеденков**

---

доктор химических наук, профессор Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, [asgnedenkov@mail.ru](mailto:asgnedenkov@mail.ru)



Автор и соавтор более 150 научных работ, в том числе более 10 авторских свидетельств и патентов.

#### **Andrey S. Gnedenkov**

Doctor of Chemistry, Professor of Russian Academy of Science, Leading Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, [asgnedenkov@mail.ru](mailto:asgnedenkov@mail.ru)

Author and co-author of more than 150 scientific papers, including more than 10 copyright certificates and patents.

### **Сергей Леонидович Синебрюхов**

---

доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, доцент, заместитель директора, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток, [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru)



Автор и соавтор более 500 научных работ, в том числе 60 авторских свидетельств и патентов.

#### **Sergey L. Sinebryukhov**

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Science, Associate professor, Deputy director, Head of the laboratory, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru)

Author and co-author of more than 500 scientific papers, including 60 copyright certificates and patents.

### **Валерия Станиславовна Филонина**

---

аспирант, младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН, Владивосток, [filonina.vs@gmail.com](mailto:filonina.vs@gmail.com)



Автор и соавтор более 10 научных работ, в том числе 3 авторских свидетельств и патентов.

#### **Valeriia S. Filonina**

Postgraduate student, Junior Researcher, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, [filonina.vs@gmail.com](mailto:filonina.vs@gmail.com)

Author and co-author of more than 10 scientific papers, including 3 copyright certificates and patents.

### **Валентин Иванович Сергиенко**

---

доктор химических наук, академик Российской академии наук, профессор, вице-президент РАН, председатель ДВО РАН, заведующий отделом Института химии ДВО РАН, Владивосток, [sergienkovi@yandex.ru](mailto:sergienkovi@yandex.ru)



Автор и соавтор более 400 научных работ, в том числе более 20 авторских свидетельств и патентов.

#### **Valentin I. Sergienko**

Doctor of Chemistry, Academician of Russian Academy of Science, Professor, Vice president of RAS, Chairman of the FEB RAS, Head at the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, [sergienkovi@yandex.ru](mailto:sergienkovi@yandex.ru)

Author and co-author of more than 400 scientific papers, including more than 20 copyright certificates and patents.

### **Сергей Васильевич Гнеденков**

---

доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, профессор, директор, заведующий отделом Института химии ДВО РАН, Владивосток, [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com)



Автор и соавтор более 600 научных работ, в том числе более 60 авторских свидетельств и патентов.

#### **Sergey V. Gnedenkov**

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Science, Professor, Director, Head at the department, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com)

Author and co-author of more than 600 scientific papers, including more than 60 copyright certificates and patents.

Научное издание

**Гнеденков** Андрей Сергеевич  
**Синебрюхов** Сергей Леонидович  
**Филонина** Валерия Станиславовна  
**Сергиенко** Валентин Иванович  
**Гнеденков** Сергей Васильевич

**Физико-химические основы  
локальной гетерогенной коррозии  
магниевого и алюминиевого сплавов**

Отпечатано с оригинал-макета,  
выполненного в Институте химии ДВО РАН.

Дизайн Н.И. Семякина  
Редактор Г.Ф. Низяева  
Оператор верстки Т.Л. Пинчук

Подписано в печать 18.10.2022.  
Формат 70×100/16. Бумага офсет №1, плотность 80 г/м<sup>2</sup>  
Усл. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 34,4.  
Тираж 600 экз. Заказ № Т 661.

Институт химии ДВО РАН  
690022 г. Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, 159

АО «Рекламно-издательский центр "ТЕХНОСФЕРА"»

Отпечатано в полном соответствии с качеством  
предоставленного электронного оригинал-макета  
в типографии АО «Т 8 Издательские Технологии»  
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42