

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГНЕДЕНКОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
доктор химических наук,  
доцент,  
Синебрюхов С.Л.

Владивосток – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ КОНЦЕПЦИИ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛОКСИДНАЯ СТРУКТУРА / ЭЛЕКТРОЛИТ; ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	18
1.1 Магниевого и алюминиевого сплавы: преимущества, недостатки и способы защиты.....	18
1.2 Покрытия с функцией самовосстановления.....	23
1.3 Современные подходы и методы изучения коррозии, происходящей на поверхности материалов.....	27
1.3.1 Методы исследования особенностей коррозионного процесса магниевых сплавов, перспективных для использования в медицине.....	32
1.3.1.1 Локальные сканирующие электрохимические методы .....	35
1.3.1.2 Традиционные электрохимические методы.....	39
1.4 Контролируемая резорбция магниевых сплавов для реализации в имплантационной хирургии .....	43
1.5 Перспективы использования аддитивных технологий для формирования изделий из магниевых сплавов .....	49
1.6 Алюминиевые сплавы и их сварные соединения .....	52
1.6.1 Влияние структурной гетерогенности на коррозионное поведение .....	52
1.6.2 Антикоррозионные покрытия .....	56
1.7 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования .....	60
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	62
2.1 Характеристика исследуемых материалов. Подготовка образцов.....	62
2.2 Пластины магния, изготовленные по аддитивной технологии .....	63
2.2.1 Порошок магния .....	63
2.2.2 Лазерная порошковая наплавка, подготовка образцов для исследований .....	64
2.3 Формирование сварного соединения .....	65
2.4 Изготовление поперечных шлифов.....	65
2.5 Используемые коррозионные среды .....	66

2.6 Методы формирования покрытий .....	67
2.6.1 Формирование базовых покрытий методом плазменного электролитического оксидирования .....	67
2.6.2 Формирование композиционного полимерсодержащего покрытия .....	69
2.6.3 Формирование самозалечивающегося (самовосстанавливающегося) покрытия.....	70
2.6.4 Формирование композиционного полимерсодержащего покрытия, включающего ингибитор коррозии .....	70
2.7 Методы исследования материалов и покрытий .....	71
2.7.1 Традиционные методы изучения электрохимических свойств .....	71
2.7.2 Локальные сканирующие методы изучения электрохимических свойств .....	73
2.7.2.1 Измерения методом SVET .....	74
2.7.2.2 Измерения методом SIET, квазидновременные испытания SVET/SIET ...	76
2.7.3 Методы анализа коррозионной устойчивости .....	80
2.7.3.1 Гравиметрический метод определения скорости коррозии .....	80
2.7.3.2 Определение скорости коррозии методом волюмометрии .....	80
2.7.3.3 Климатические испытания в камере соляного тумана .....	81
2.7.4 Определение механических свойств .....	82
2.7.4.1 Динамическая ультрамикротвердометрия .....	82
2.7.4.2 Метод скретч-тестирования.....	83
2.7.4.3 Трибологические испытания.....	83
2.7.5 Методы исследования морфологии, химического состава и микроструктуры материала .....	84
2.7.5.1 Рентгенофазовый анализ.....	84
2.7.5.2 Определение топографии поверхности, метод бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии (OSP) .....	84
2.7.5.3 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия, энергодисперсионный анализ.....	85
2.7.5.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	86
<b>ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ: КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ .....</b>	<b>87</b>

3.1 Влияние гетерогенности по составу на электрохимическую активность магниевых сплавов по данным метода SVET .....	88
3.1.1 Коррозионная активность сплава системы Mg–Mn–Ce .....	88
3.1.2 Коррозионная активность сплава системы Mg–Zn–Zr–Y .....	91
3.2 Коррозионная активность магниевых сплавов с покрытием, полученным методом ПЭО .....	100
3.3 Установление скорости коррозионного разрушения магниевых сплавов гравиметрическим и волюмометрическим методами анализа .....	104
3.4 Коррозионная деградация и износ композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния .....	108
ГЛАВА 4 НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ МЕТОДА ПЭО .....	113
4.1 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния .....	113
4.2 Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием: кинетика, механизм и защита .....	123
4.3 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов .....	137
ГЛАВА 5 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ИМПЛАНТАЦИОННОЙ ХИРУРГИИ .....	149
5.1 SVET и SIET исследования коррозии сплава магния MA8 в среде для культивирования клеток (MEM) .....	149
5.1.1 Анализ электрохимической активности сплава MA8 по данным SVET/SIET .....	156
5.1.2 Коррозионное поведение сплава MA8 при выдержке в исследуемых средах и анализ продуктов коррозии .....	161
5.1.3 Специфика развития коррозии сплава MA8 .....	171
5.2 Электрохимическое поведение сплава магния MA8 в среде для культивирования клеток млекопитающих .....	181
5.2.1 Различия электрохимических свойств сплава MA8 в среде MEM и в 0,83 % растворе NaCl .....	182
5.2.2 Химический состав поверхностной пленки, сформированной на сплаве MA8 в MEM .....	195

5.2.3 Механизм коррозии сплава МА8 в среде МЕМ .....	199
5.3 Контроль процессов биодegradации магниевого сплава с использованием ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий.....	204
5.3.1 Характеристика сформированных покрытий .....	206
5.3.2 Исследования методами SVET/SIET локальной коррозионной активности ..	207
5.3.3 Топография поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (данные СЭМ и OSP) .....	212
5.3.4 Электрохимическое поведение образцов с покрытием в среде МЕМ .....	214
5.3.5 Влияние коррозии на морфологию и элементный состав образцов, обработанных методами ПЭО и EPD (данные СЭМ–ЭДС).....	221
5.3.6 Скорость коррозии образцов (волюмометрические данные) .....	226
5.3.7 Особенности коррозионного поведения сплава МА8 с покрытиями .....	227
5.4 Механизм коррозии и способы защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии .....	232
5.4.1 Морфология и механические свойства образца DLD-магния без покрытия ..	233
5.4.2 Локальная коррозия образца DLD-магния .....	236
5.4.3 Коррозионные и механические свойства образца DLD-магния с различными защитными слоями .....	240
<b>ГЛАВА 6 ГЕТЕРОГЕННОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL–MG–SC, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: SVET И SIET ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>255</b>
6.1 Особенности развития коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl.....	255
6.1.1 Локальный коррозионный процесс на сварном соединении сплава 1579.....	256
6.1.2 Коррозионное поведение сварного соединения сплава 1579 .....	268
6.2 Коррозия сварного соединения алюминиевого сплава 1579 с защитным покрытием в 0,5 М растворе NaCl.....	271
6.2.1 Изучение процесса локальной коррозии на образце из сплава 1579 с ПЭО-покрытием .....	271
6.2.2 Изучение процесса локальной коррозии на образце из сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием .....	278

6.2.3 Анализ коррозионных свойств образцов из сплава 1579 на основе данных, полученных локальными электрохимическими методами .....	281
6.2.4 Анализ электрохимических свойств образцов из сплава 1579 с помощью EIS, OCP и PDP измерений.....	283
6.3 Влияние микроструктуры сварного шва на коррозионное поведение алюминиевого сплава 1579 .....	291
6.3.1 Особенности микроструктуры сварного соединения .....	292
6.3.2 Коррозионная деградация и механические характеристики сварного соединения сплава 1579 .....	299
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	308
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	312
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	347
БЛАГОДАРНОСТИ.....	352

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

Перспективным способом получения покрытий на металлах вентильной группы и их сплавах является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее сформировать в водных электролитах на поверхности обрабатываемого материала оксидные слои, обладающие защитными свойствами и хорошей адгезией к подложке. Данным методом можно формировать на поверхности сплавов магния кальций-фосфатные слои (в том числе содержащие гидроксиапатит), которые позволяют достичь необходимой биосовместимости имплантата и ускоряют остеогенез.

Однако слои, формируемые методом ПЭО, не всегда в должной степени защищают магниевые и алюминиевые сплавы от коррозии при их эксплуатации в жестких условиях. Один из способов модификации ПЭО-покрытий заключается в импрегнации пористой части защитного слоя ингибиторами коррозии и/или наноразмерными частицами фторполимеров. Получаемые композиционные коррозионностойкие покрытия либо препятствуют проникновению агрессивной среды в случае использования данного материала в сфере авиации, автомобилестроения, судостроения или электрохимической промышленности и т.д., либо ограничивают доступ активной среды к материалу и способствуют росту костной ткани в случае формирования биоактивных слоев на биodeградируемых объектах.

Для разработки способов модификации поверхности материалов необходимо установление взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных слоев на сплавах магния и алюминия (включая их сварные соединения). Решение этой задачи обеспечивается посредством локальных электрохимических методов исследования, а именно: метода сканирующего вибрирующего зонда (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET). Данные методы незаменимы при установлении и изучении гальванической коррозии благодаря способности выделять на микроуровне поврежденную вследствие коррозионного процесса область по значениям локальных токов, что позволяет строить модели развития коррозионного разрушения материала и рассчитывать общую скорость коррозии. Использование зондовых методов SVET/SIET необходимо для установления электрохимических процессов на мезо- и микроуровне, связанных с диффузией ионов в поверхностных слоях материала. Установление динамики изменений pH, фиксируемых методом SIET, в области гетерогенной неоднородности металлов и их сплавов (включая



область сварного шва) при коррозии позволяет, с одной стороны, изучить механизм коррозионного процесса, а с другой – найти пути его направленного замедления.

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки способов создания надежной антикоррозионной, противоизносной защиты функциональных и конструкционных материалов на базе обобщения результатов всестороннего изучения коррозионного процесса на магнии и сплавах магния и алюминия (включая сварные соединения). Такой подход создаст научную основу для усиления коррозионной и механической стойкости изделий, эксплуатирующихся в конкретных условиях, и позволит обосновать выбор ингибиторов и полимеров для повышения надежности металлических конструкций. Локальные сканирующие методы, используемые в данной работе, позволяют идентифицировать области зарождения коррозионного процесса, установить и изучить механизм деградации металлов и сплавов. Эти знания необходимы для эффективного использования материалов в авиационной, транспортной, а также автомобильной и космической областях промышленности и медицине.

#### Степень разработанности темы исследования

Применение сплавов магния и алюминия в коррозионных средах и узлах трения сдерживается низкой устойчивостью этих материалов к коррозии и износу. Проблема может быть решена путем модификации поверхности изделий.

Поиску путей расширения областей использования магния, алюминия и их сплавов посвящено множество работ, анализ которых показал, что наиболее перспективны методы формирования на деталях композиционных или гибридных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками. Анализ результатов научных работ отечественных и зарубежных авторов обнаруживает тенденцию увеличения интереса к изучению коррозионного поведения сплавов и покрытий с использованием локальных электрохимических методов исследования. Получаемые с их помощью данные позволят установить механизм коррозии и обосновать пути создания

защитных слоев, обладающих комплексом практически важных характеристик, расширяющих сферу применения функциональных и конструкционных материалов. Работы в этой области являются приоритетными как у нас в стране, так и за рубежом. Однако исследований коррозии сплавов алюминия и магния, проводимых с использованием локальных методов изучения гетерогенной поверхности, как и полученных практически значимых результатов, на сегодняшний день крайне мало.

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

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

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

во взаимосвязи с их электрохимической активностью на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах.

Научная новизна:

- впервые с использованием локальных сканирующих электрохимических методов изучен механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов МА8 и ВМД10 в различных средах на микроуровне; доказано влияние неоднородности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение; установлено снижение электрохимической активности магниевых сплавов в результате формирования защитного ПЭО-покрытия;
- разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (self-healing) при его повреждении; способ заключается в формировании покрытия методом ПЭО, импрегнировании ингибитором коррозии пористой части защитного слоя и последующей обработке его полимером; установлена зависимость эффективности ингибитора с морфологическими/структурными особенностями сформированных покрытий; установлен уровень защитных свойств, стадийность и механизм деградации сплава с самозалечивающимся покрытием на микро- и мезоуровне;
- впервые установлены электрохимическая активность магниевых сплавов МА8 и различие тенденций прохождения процесса коррозии на его поверхности в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl; установлены особенности формирования, гетерогенность по составу, морфология поверхностной пленки на магниевом сплаве *in vitro*, а также специфика деградации материала в различных средах; разработан способ формирования биоактивного композиционного покрытия на сплаве МА8 с использованием ПЭО и последующего электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена; установлен состав, морфологические особенности, локальное коррозионное поведение, защитные свойства и механизм деградации материала в среде МЕМ; доказано, что сформированное покрытие снижает его электрохимическую активность и обеспечивает биоактивность материала;
- установлена взаимосвязь между морфологической структурой, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки, без покрытий и с защитными покрытиями;

установлено, что композиционные полимерсодержащие слои, получаемые на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала;

- впервые установлены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl; причины и особенности развития процесса коррозии в зоне сварного шва; разработаны способы формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности зоны сварного шва; определены эффективность антикоррозионной защиты и изменение электрохимических параметров материала на микро- и мезоуровне при формировании базового и модифицированного полимером ПЭО-покрытия.

#### Теоретическая значимость работы

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

#### Практическая значимость работы

Результаты исследований по установлению взаимосвязи между гетерогенностью материала на микро- и мезоуровне и локальной коррозионной активностью позволили разработать покрытия на магниевых и алюминиевых сплавах с уровнем защитных свойств, необходимым для их практической реализации в различных областях: авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике, имплантационной хирургии. В результате исследований, проводимых с использованием локальных электрохимических методов, выработаны режимы и способы нанесения покрытий, обеспечивающих контролируемый уровень антикоррозионной защиты металлов и сплавов.

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

сплавах магния и алюминия увеличат эффективность использования обрабатываемых материалов.

Методология и методы исследования. Научной и методологической базой диссертации послужили результаты анализа теоретических и экспериментальных работ ведущих научно-исследовательских групп в области изучения локальных коррозионных процессов на поверхности металлов и их сплавов, обобщение информации о способах формирования защитных покрытий, а также фундаментальные основы электрохимии, неорганической химии, электрохимической технологии. При проведении исследований применялись современные локальные сканирующие электрохимические методы сканирующего вибрирующего электрода, сканирующего ионоселективного электрода, а также такие методы исследования состава, структуры и свойств материалов, как рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, потенциодинамическая поляризация, электрохимическая импедансная спектроскопия, волюмометрический и гравиметрический анализ скорости коррозионной деградации, испытания на воздействие соляного тумана, динамическая ультрамикротвердометрия, трибологические испытания, коррозионные тесты в условиях *in vitro*.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов, обусловленный влиянием их состава, специфики интерметаллидов на электрохимическое поведение образцов без покрытия, с защитными ПЭО- и композиционным покрытиями на поверхности, снижающими на несколько порядков электрохимическую активность обрабатываемого материала.
2. Способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (*self-healing*) при его повреждении вследствие эксплуатации в агрессивной среде.
3. Закономерности изменения коррозионной активности сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl, обусловленные особенностями формирования состоящих из продуктов коррозии поверхностных слоев, их составом, структурой и морфологией. Механизм деградации материала в различных коррозионных средах.

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

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

#### Степень достоверности и апробация результатов

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

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на следующих всероссийских и международных научных и научно-технических конференциях: International Science and Engineering Fair (Intel ISEF, Indianapolis, USA, 2006); 21<sup>st</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (STM 21, Paris, France, 2007); XII конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (ПДММ, Владивосток, Россия, 2009); VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2009); European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT-2009, Glasgow, UK, 2009); 2<sup>nd</sup> Russian-Japanese Young Scientists Conference on Nanomaterials and Nanotechnology (Tokyo, Japan, 2010); 1 Молодежная школа-конференция студентов и аспирантов «Химия функциональных материалов»

(ДВФУ, Владивосток, Россия, 2011); 1<sup>st</sup> Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2011); 18<sup>th</sup> International Corrosion Congress (ICC, Perth, Australia, 2011); The 3<sup>rd</sup> Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry & Physics of Functional Materials (ASAM-3, Fukuoka, Japan, 2011); 2<sup>nd</sup> Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2013); European Corrosion Congress 2013 (Eurocorr, Estoril, Portugal), 2014 (Eurocorr, Pisa, Italy), 2015 (Eurocorr, Graz, Austria), 2017 (Eurocorr, Prague, Czech Republic); The 4<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry & Physics of Functional Materials (ASAM-4, Taipei, Taiwan, 2013), 19<sup>th</sup> International Corrosion Congress (ICC, Jeju, Korea, 2014); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2015); 25<sup>th</sup> International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Kona, USA, 2015); 26<sup>th</sup> International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Rodos, Greece, 2016); XX и XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016; Санкт-Петербург, Россия, 2019); 10<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (Тоха, Galicia, Spain, 2016); III Международная конференция «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, Россия, 2016); 2<sup>nd</sup> International Conference Advances in Functional Materials (AFM, Jeju, Korea, 2016); Первая Международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, Россия, 2017); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO, Vladivostok, Russia, 2017; Sochi, Russia, 2018), 5<sup>th</sup> Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM, Kitakyushu, Japan, 2018); 28<sup>th</sup> International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Sapporo, Japan, 2018), 10<sup>th</sup> International Conference on Material Technologies and Modeling (ММТ, Ariel, Israel, 2018); The Fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2018); Fluoropolymers: research, production problems, new applications (Kirov, Russia, 2019); Convention on Exchange of Overseas Talents and the 21<sup>st</sup> Guangzhou Convention of Overseas Chinese Scholars in Science and Technology (Guangzhou, China, 2019); XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, Россия, 2019); 2nd IERI International Conference on Medical

Physics, Medical Engineering and Informatics (ICMMI, Tokyo, Japan, 2019); Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-7, Beijing, China, 2019); VIII Международная конференция «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, Россия, 2019); 29<sup>th</sup> International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE, Honolulu, Hawaii, 2019); XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2019); The Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2020).

#### Связь работы с Государственными программами и НИР

Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения», № гос. регистрации 01.2014.59476, АААА-А17-117030910084-4. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009 «Разработка научно-технических основ формирования новых антикоррозионных биоактивных/биорезорбируемых остеогенерирующих покрытий на металлических имплантатах для медицины» (2014–2018 гг.); проект № 17-73-10132 «Композиционные полимерсодержащие покрытия как средство защиты сварных соединений алюминиевых сплавов от коррозии» (2017–2019 гг.); проект № 19-73-00078 «Процесс биодegradации имплантационных материалов на основе магний-кальциевого сплава для персонализированной медицины: контроль (SVET, SIET), защита» (2019–2021 гг.); проект № 20-13-00130 «Ингибиторсодержащие биоактивные композиционные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» (2020–2022 гг.)), стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (№ СП-4917.2018.4 «Разработка способов модификации поверхности магниевых сплавов для имплантационной хирургии» (2018–2020 гг.)).



### Публикации

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

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, анализе литературных данных по теме исследования, проведении основной части экспериментов, обработке и анализе полученных экспериментальных данных, формулировке обобщений и выводов, написании статей, материалов конференций, оформлении патентов, выступлении с устными докладами на конференциях. Автор непосредственно участвовал в экспериментах по изучению локальной электрохимической активности и микроструктуры гетерогенных материалов, формированию, изучению и анализу состава, морфологии, антикоррозионных, антифрикционных, механических, самовосстанавливающихся свойств многофункциональных покрытий, полученных различными методами модификации поверхности на магнии и его сплавах, а также сплавах алюминия, в том числе со сварными соединениями.

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

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

**ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ КОНЦЕПЦИИ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ  
КОРРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА НА ГРАНИЦЕ  
РАЗДЕЛА МЕТАЛЛОКСИДНАЯ СТРУКТУРА / ЭЛЕКТРОЛИТ;  
ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ:  
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

**1.1 Магниевые и алюминиевые сплавы:  
преимущества, недостатки и способы защиты**

Магний и его сплавы обладают уникальными свойствами, такими как низкий удельный вес, высокая прочность, превосходная демпфирующая способность, хорошая текучесть для процесса литья, хорошая теплопроводность и низкая теплоемкость, не являются магнитными и токсичными [1]. Данные свойства делают магний и его сплавы привлекательными для многих отраслей промышленности [2–6]. В частности, в автомобильной (рисунок 1.1) и аэрокосмической (рисунок 1.2) сферах индустрии, для которых соотношение прочности и веса является решающим параметром. Магниевые сплавы рассматриваются как многообещающая замена сплавам алюминия [2,7–9]. Сплавы магния в качестве конструкционного элемента нашли свое место в самолетостроении наряду с алюминиевыми, титановыми сплавами и сталью. Детали двигателей, корпуса самолетов, колеса и вилки шасси, передние кромки крыльев, детали сидений, корпуса приборов, различные рычаги и кожухи, двери кабин и фонари – и это далеко не весь перечень применения сплавов магния. В наши дни активно стали использовать магниевые сплавы для изготовления литых крыльев, литых створок люков шасси, деталей управления, которые легче по весу примерно на 25 % и дешевле сборных конструкций из деформируемых сплавов. Магниевые сплавы применяются в конструкциях изделий не только гражданской, но и военной авиации в качестве деталей силовой системы управления (кронштейны, качалки и т.д.) и деталей внутреннего набора (плиты, профили, штамповки и др.). Данные сплавы используются для создания узлов крепления, створок дополнительного забора воздуха, концевых профилей (ножей). Есть перспективы использования Mg-сплавов в медицине (рисунок 1.3) [10–17]. Однако широкое применение магниевых сплавов в автомобильной и аэрокосмической промышленности, медицине до сих пор неосуществимо из-за низкого их сопротивления



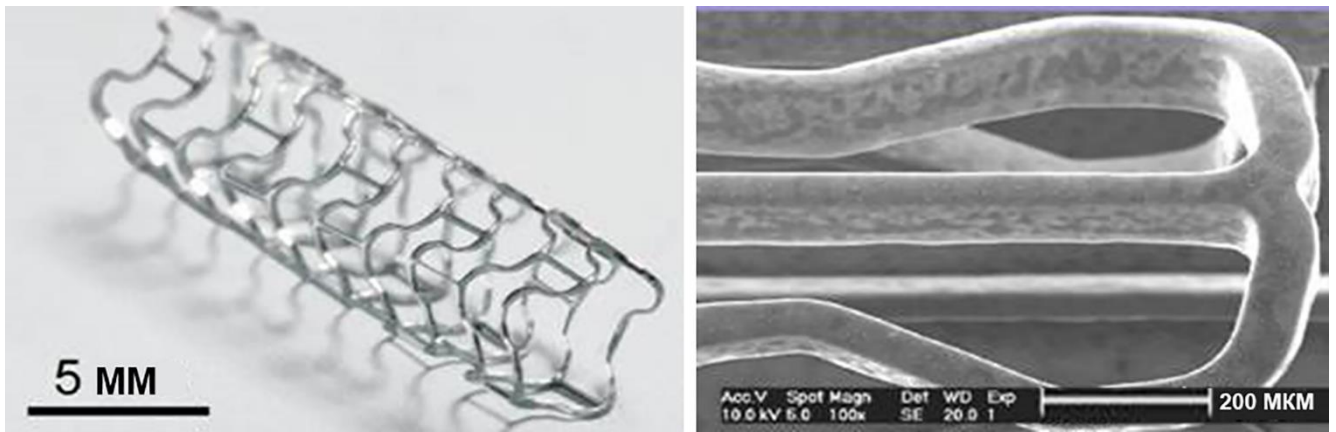


Рисунок 1.3 – Перспективы применения магниевых сплавов в качестве биорезорбируемых стентов для медицины [33,34]

Алюминиевые сплавы в настоящее время по-прежнему остаются одним из основных конструкционных материалов для изделий, выпускаемых предприятиями различных отраслей промышленности, например аэрокосмической, автомобильной и судостроительной. Эти сплавы эффективны с точки зрения уменьшения веса конструкций и транспортных средств. Чистый алюминий обладает высоким сопротивлением к коррозии благодаря естественной оксидной пленке, которая формируется на его поверхности в ходе выдержки материала на воздухе или в водных растворах. Однако чистый алюминий не имеет достаточной прочности для использования в технических устройствах и механизмах, поэтому с целью улучшения механических свойств материала в состав алюминиевых сплавов добавляются такие легирующие элементы, как медь и магний. Тем не менее из-за присутствия в составе алюминиевых сплавов анодных и катодных интерметаллических частиц, включений, обладающих различной коррозионной активностью, данные материалы обладают недостаточным сопротивлением к локальным коррозионным процессам в таких агрессивных средах, как морская вода (рисунок 1.4) [35–39].

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

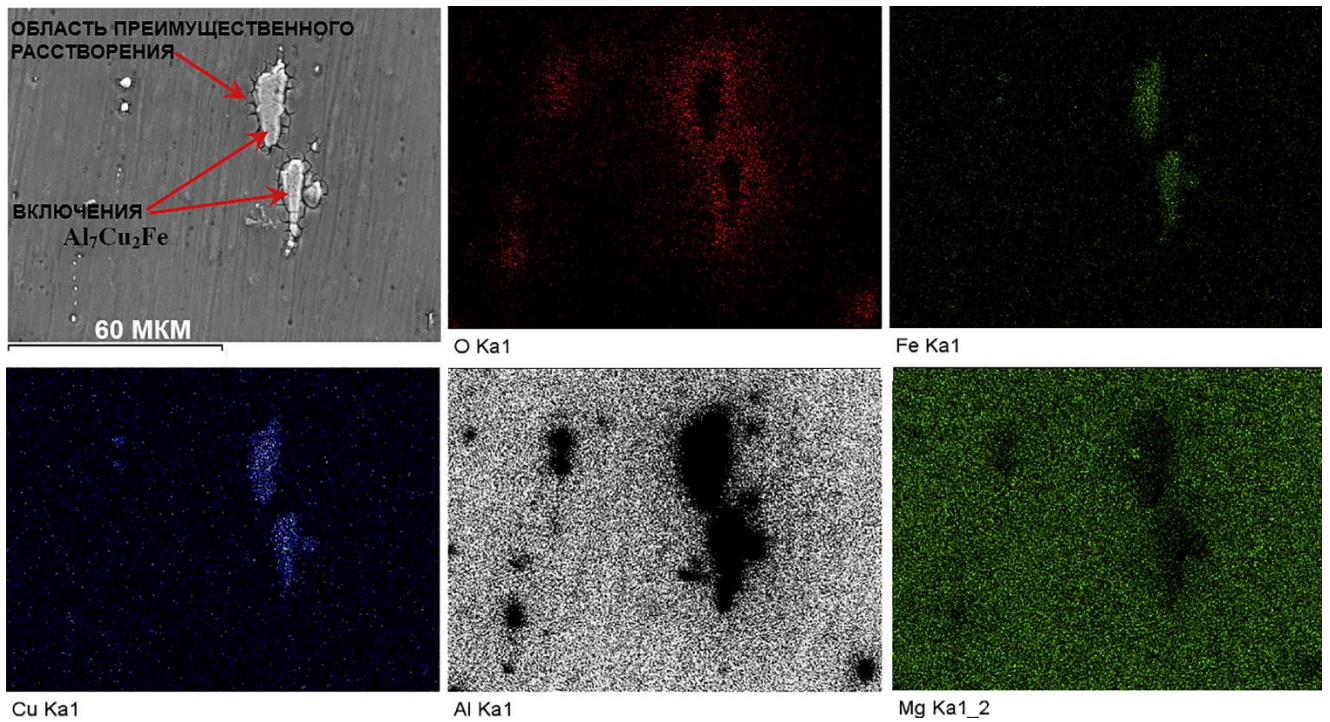


Рисунок 1.4 – СЭМ-микрофотография и карты распределения легирующих элементов сплава алюминия AA7050-T7451 после проведения коррозионных испытаний [35]

Среди способов создания защитных покрытий на поверхности функциональных материалов (сплавы магния, алюминия, титана) перспективным и промышленно востребованным является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [50–80]. ПЭО широко используется как в научных исследованиях, так и на практике для создания оксидных многофункциональных покрытий на металлах вентильной группы (металлах, оксиды которых обладают монополярной проводимостью) [40,43,81–86]. В этом процессе оксидирование металла или сплава происходит при повышенных значениях напряжения (вызывающих протекание короткоживущих плазменных микрозарядов на поверхности анода – на границе раздела электролит/электрод в результате разрушения оксидной поверхностной пленки) (рисунок 1.5) по сравнению с традиционным способом анодирования. В таких условиях на электроде в канале пробоя реализуются высокая температура до 10 000 К и давление до 100 МПа, интенсивный электронный и ионный перенос при критических значениях напряженности электрического поля (до  $10^6$ – $10^7$  В/см), что в совокупности способствует электрохимическому и плазмохимическому синтезу веществ, состоящих из материала анода и компонентов электролита [86–88]. После такого высокоэнергетического воздействия и последующего затухания плазменного разряда происходит резкое

охлаждение зоны пробоя до температуры электролита, что приводит к появлению в материале покрытий веществ в аморфном и метастабильном состоянии [89].

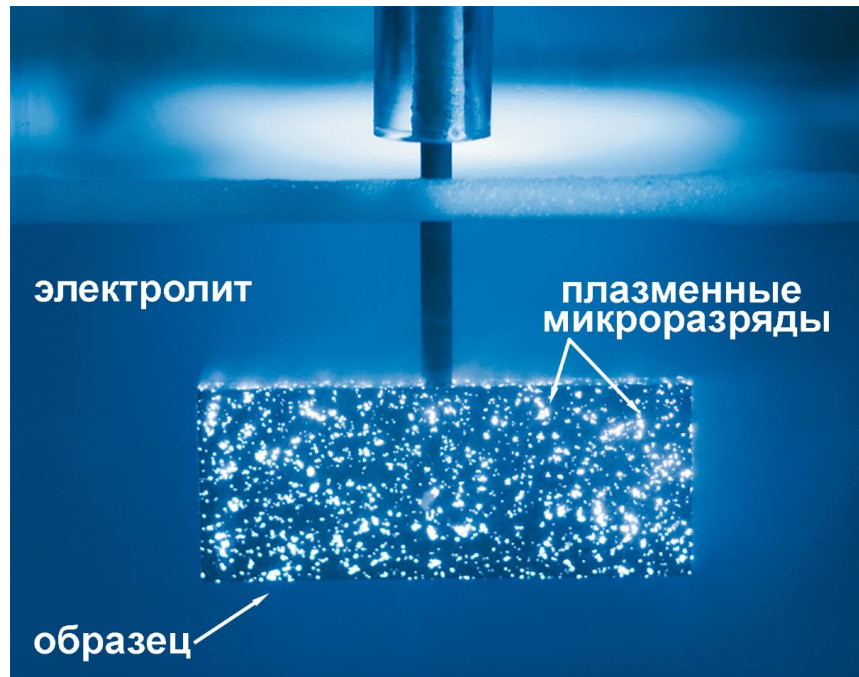


Рисунок 1.5 – Иллюстрация процесса плазменного электролитического оксидирования [90]

Метод ПЭО широко используется во всем мире для изготовления покрытий, улучшающих поверхностные свойства различных металлов и сплавов, при этом условия реализации плазменного электролитического оксидирования, а также состав и структура формируемых покрытий продолжают изучаться различными научными группами [87,91–96]. Свойства формируемых поверхностных слоев зависят от поляризационного режима ПЭО, состава электролита, а также от химического состава и структуры обрабатываемого сплава [97–99]. Таким образом, варьируя состав электролита и режим формирования оксидного покрытия, можно внедрять различные элементы и регулировать химический состав, а следовательно, целенаправленно изменять свойства поверхностных слоев (рисунок 1.6) [97,98,100–102].

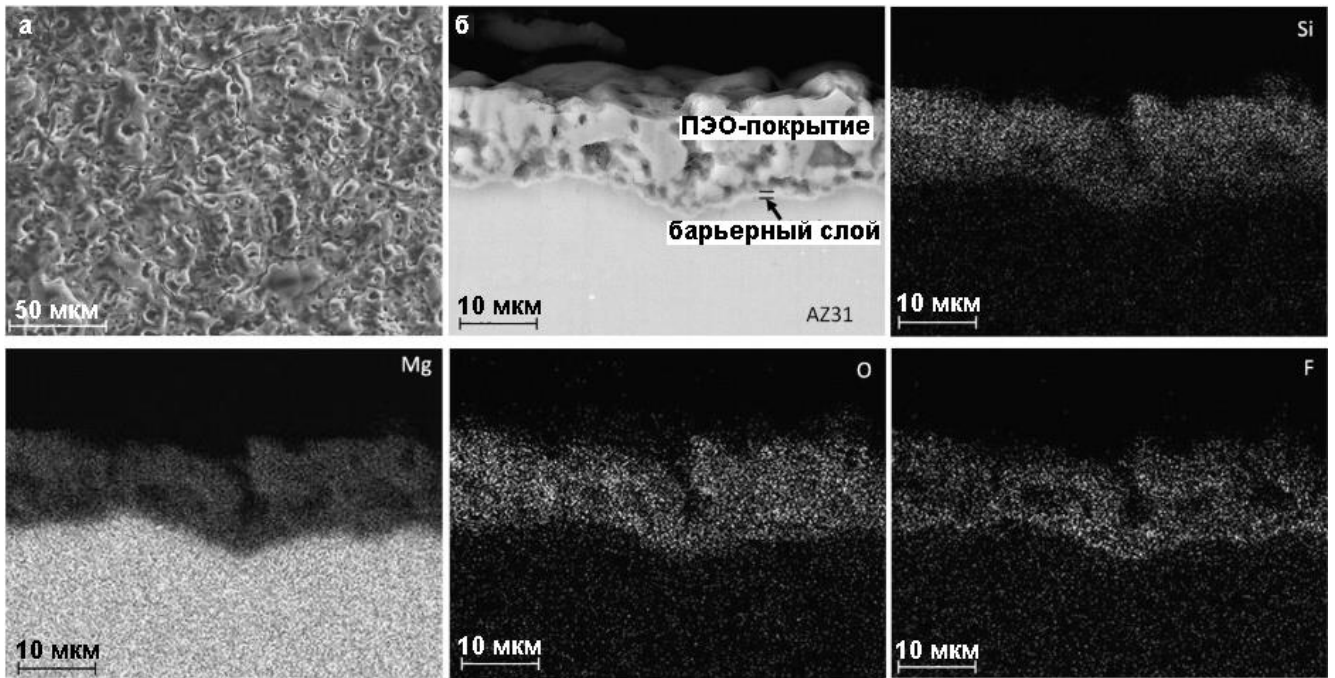


Рисунок 1.6 – СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве AZ31. Si, Mg, O, F – карты распределения данных элементов по толщине покрытия [96]

## 1.2 Покрытия с функцией самовосстановления

Серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы используются в качестве конструкционных и функциональных материалов, является коррозия. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования. Глобальная годовая стоимость экономических потерь от разрушения материалов в результате коррозии может достигать триллионов долларов, что составляет около 3–4 % валового внутреннего продукта. Например, США в 2016 г. на устранение последствий от коррозии потратили 1,1 трлн долларов [103], Канада в 2003 г. – 46,4 млрд долларов [104]. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деструкции материалов, необходимо разработать технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия, но и расширить область практического применения материалов.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. ПЭО-слои считаются перспективными в этом направлении [105–107]. Слои, сформированные с помощью

данного метода, обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к защищаемому материалу [24]. ПЭО-покрытие имеет развитую поверхность, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для импрегнирования различных функциональных веществ, например ингибиторов коррозии или биоактивных и биоинертных соединений [87]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [108]. Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к деструкции обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией активной коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный (защитный) слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Такие антикоррозионные покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [87,88].

В настоящее время в области защиты металлов и их сплавов от коррозионной деградации растет число публикаций по формированию и изучению свойств защитных слоев с функцией самовосстановления [109–120]. Разрабатываются альтернативные способы импрегнирования активных компонентов в состав покрытия, способствующих подавлению коррозионного процесса, устанавливаются механизмы и эффективность действия ингибиторов коррозии (рисунок 1.7). Покрытия, сформированные методом ПЭО, за счет особенностей строения способны служить базой для создания различного типа функциональных композиционных слоев, включающих в свой состав в том числе материалоспецифические ингибиторы коррозии. Бесспорно, что разработка прорывных методов и технологий формирования покрытий с функцией self-healing будет способствовать развитию сферы защиты материалов от коррозионной деградации, вызванной агрессивным действием различных сред: воздуха, атмосферных осадков, морской воды различной солености, организма человека (для имплантационных материалов).



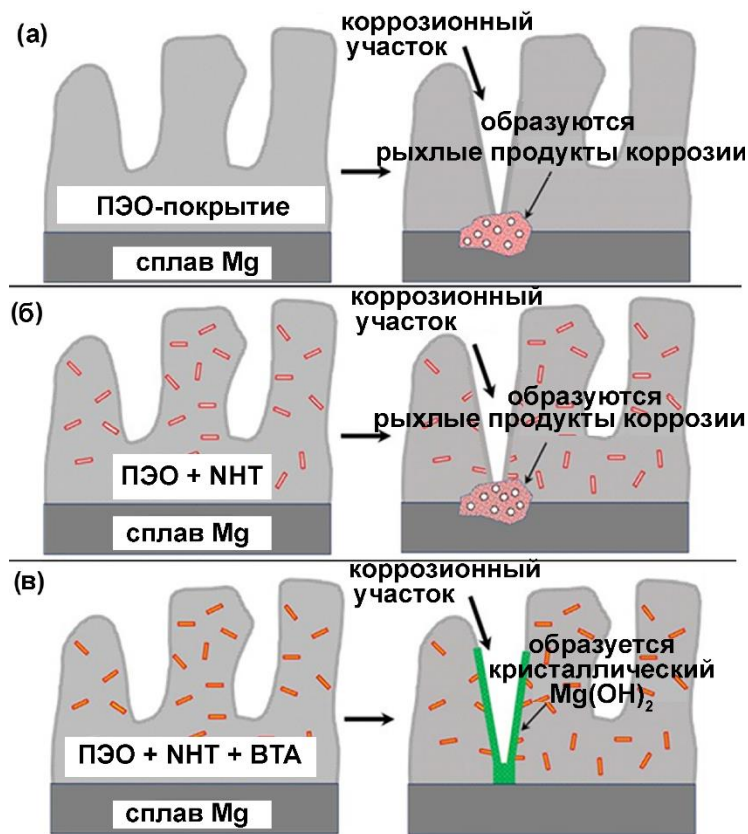


Рисунок 1.7 – Механизм коррозионной деградации и защитного действия покрытий на сплаве магния AM50 в растворе NaCl: (а) базовое ПЭО, (б) ПЭО + галлузитные нанотрубки (halloysite nanotubes) (ПЭО + HNT), (в) ПЭО + галлузитные нанотрубки + бензотриазол (ПЭО + HNT + BTA) [88]

Подход, лежащий в основе создания самозалечивающихся покрытий, заключается в том, что такие защитные слои не только являются барьером от внешнего воздействия, но и способны реагировать на изменения в собственной внутренней структуре, сочетая различные механизмы защиты от повреждений и восстановления целостности покрытия. Разрабатываются самовосстанавливающиеся покрытия с наноконтейнерами для ингибиторов коррозии (рисунок 1.8) [121,122]. Применение ингибиторов коррозии основано на том, что в процессе механического и/или коррозионного повреждения они активируются и взаимодействуют с незащищенным участком поверхности с образованием защитного слоя, продлевая срок службы материала (рисунок 1.9).

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

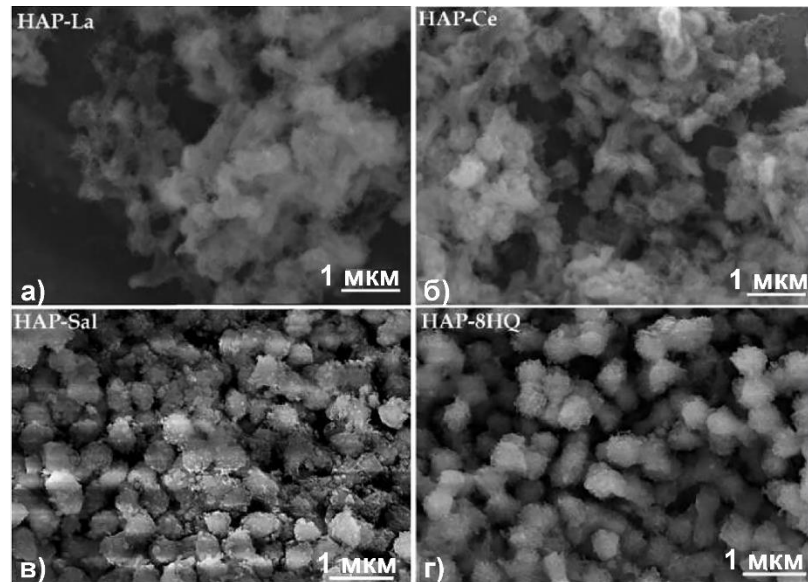


Рисунок 1.8 – СЭМ-изображения микрочастиц гидроксиапатита (HAP, hydroxyapatite microparticles), заполненных ингибиторами: (а)  $\text{La}^{3+}$ , (б)  $\text{Ce}^{3+}$ , (в) салицилальдоксим (Sal), (г) 8-оксихинолин (8HQ) [122]

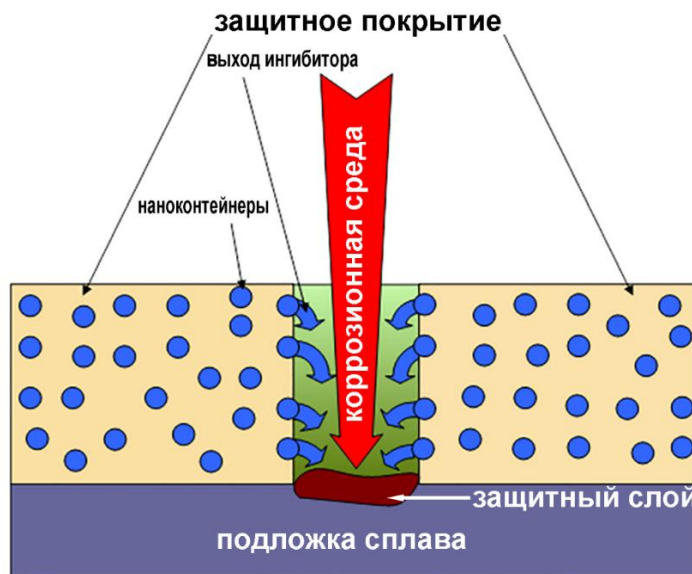


Рисунок 1.9 – Схема подавления коррозионного процесса за счет действия ингибитора, находящегося в составе защитного покрытия [124]

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: а) за счет образования продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) за счет образования защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [123].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для введения в них ингибиторов коррозии. Им свойственны: 1) химическая и механическая стабильность, 2) совместимость с матрицей покрытия, 3) достаточная емкость, 4) сохранность ингибитора, 5) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [122].

В настоящее время активно разрабатываются самозалечивающиеся покрытия для защиты магниевых и алюминиевых сплавов и повышения их коррозионных свойств [109,113,114,116–118,120,121]. Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния и алюминия (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес), может существенным образом продвинуть их использование в различных отраслях промышленности. Стоит отметить, что в литературе мало исследований, направленных на создание самозалечивающихся защитных слоев с использованием метода плазменного электролитического оксидирования.

### **1.3 Современные подходы и методы изучения коррозии, происходящей на поверхности материалов**

Для успешного формирования покрытия необходимо проведение фундаментальных исследований локальных электрохимических процессов, протекающих на поверхности изучаемого материала в коррозионно-активной среде. Учитывая высокую коррозионную активность магния и сплавов на его основе, а также сплавов алюминия и их сварных соединений, возникновение анодных и катодных областей (обусловленных различием состава защищаемого материала), морфологическую неоднородность поверхностных слоев (их пористость, шероховатость, микро- и макродефектность), в диссертации сделан вывод, что использование комплекса сканирующих локальных электрохимических методов исследования на микро- и мезоуровне (в частности, Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET; Scanning Ion-Selective Electrode Technique, SIET) позволит получить наиболее полное представление о сути гетерогенной деструкции конструкционных и функциональных материалов в различных коррозионно-активных средах [35,41,42,49,125–136].

Метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) был разработан в 1970-х годах первоначально для обнаружения внеклеточного тока вблизи живых клеток [137]. В 1980-х годах H.S. Isaacs предложил использовать данный метод для изучения процессов локальной коррозии [126]. Электрохимический процесс коррозии можно представить как прохождение ионного тока в электролите, который уравнивается током электронов, проходящих через металлическую поверхность исследуемого образца. Ионный ток вызывает возникновение градиента потенциала в растворе в области электрохимически активного центра образца. SVET, позволяющий измерить градиент потенциала посредством вибрирующего микроэлектрода, получил широкое признание в качестве полезного электрохимического метода для оценки эффективности действия ингибитора коррозии, обнаружения коррозионной активности и количественного определения коррозионных дефектов в покрытиях [138]. SVET использовался в исследованиях различных типов коррозии, таких как точечная коррозия (питтингообразование) [127], гальваническая коррозия [126], протекание коррозии на поверхности среза (cut-edge corrosion) [128], микробиологическая коррозия [129], коррозия сварного шва и коррозионное растрескивание под механическим напряжением [130]. Позволяя фиксировать локальные изменения плотности тока, обусловленного разностью потенциалов между катодными и анодными участками, SVET стал одним из наиболее эффективных и широко используемых методов при изучении коррозионных явлений на поверхности металлов и сплавов (рисунок 1.10). В случае коррозии металла с покрытием метод SVET может предоставить подробную информацию об электрохимической активности покрытия и подложки образца в области дефекта в исследуемой агрессивной среде. Полученные данные необходимы для понимания механизма коррозионной деградации металлов и сплавов с покрытием, включая образование и развитие дефектов, а также влияние пигментов/ингибиторов на коррозию подложки в зоне дефекта [41,131,139].

В основе метода сканирующего ионоселективного электрода (SIET) лежат микропотенциометрические измерения, позволяющие определять локальные концентрации таких ионов, как  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и т.д., в растворе на квазипостоянном микрорасстоянии от активной поверхности материала [123,140]. Данный метод был разработан и применялся для биологических исследований с целью измерения в организме градиента концентрации определенных ионов [132,141,142].

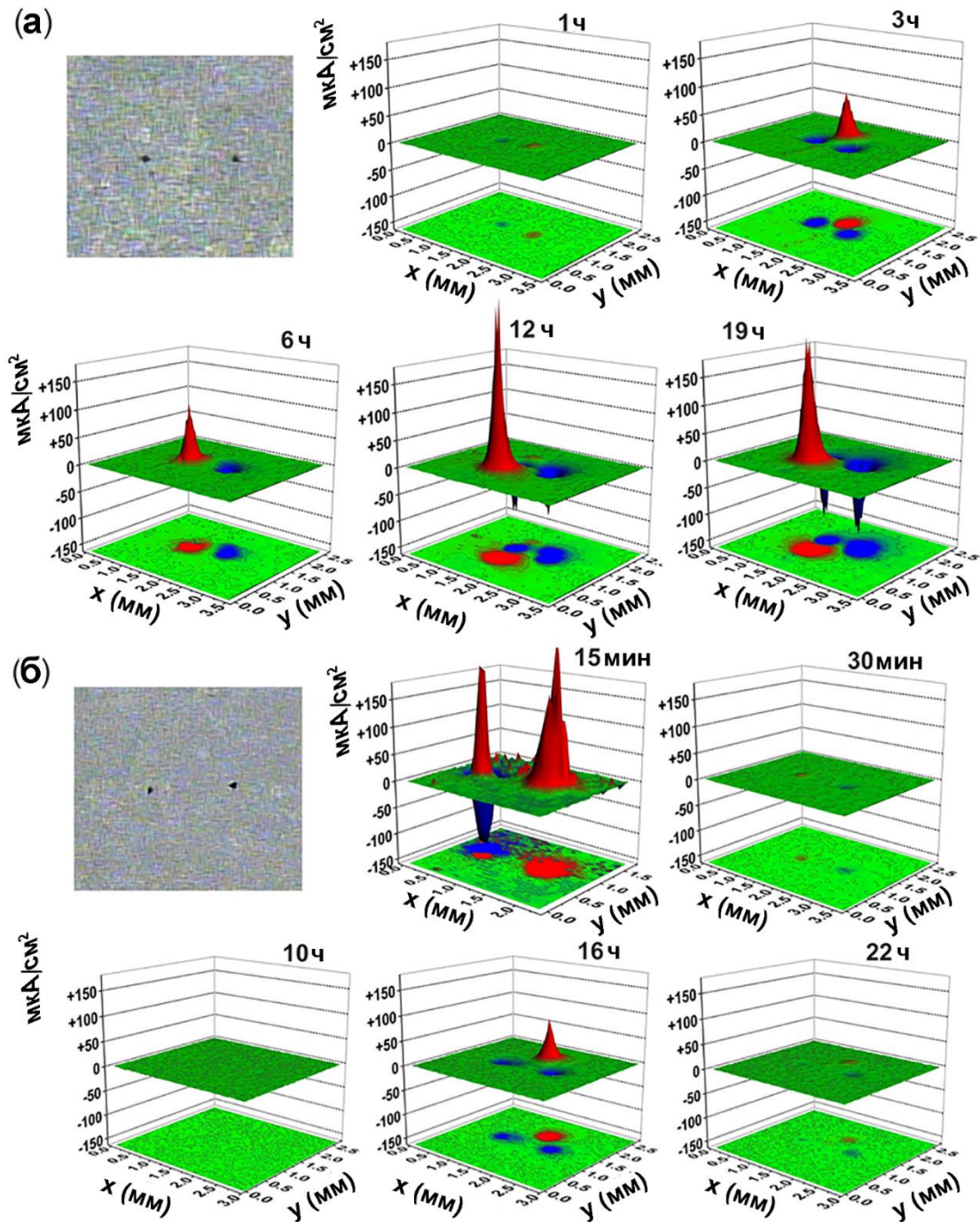


Рисунок 1.10 – Фотография сканируемой методом SVET области и эволюция распределения плотности тока во времени по поверхности ПЭО-покрытия, запечатанного золь-гель пленкой, без ингибитора (а) и с ингибитором (1,2,4-триазол) (б) при выдержке в 0,05 М растворе NaCl.

Размер сканируемой области  $2,7 \times 3,7$  мм [143]

Измерения методом SIET проводятся с использованием ионоселективных микроэлектродов, стеклянных капилляров с ионоселективной мембраной, позволяющих измерять значение потенциала, зависящее от концентрации определенного иона в электролите. Данная технология обладает высокой чувствительностью и способна фиксировать изменение концентрации ионов на пикомолярном уровне на расстоянии

10–50 мкм от изучаемой поверхности при высоком пространственном разрешении, которое устанавливается размерами капилляра SIET-микроэлектрода (1–2 мкм).

В настоящее время ионоселективные микроэлектроды начинают активно использоваться для изучения коррозионных процессов [144]. Методом SIET можно определять изменение концентрации ионов, участвующих в процессе коррозии на локальных коррозионно-активных участках поверхности материала (рисунок 1.11). Полученная информация позволяет установить области, в различной степени подвергающиеся коррозионной деградации, и способствует разработке способов модификации поверхности с целью защиты материала от разрушения.

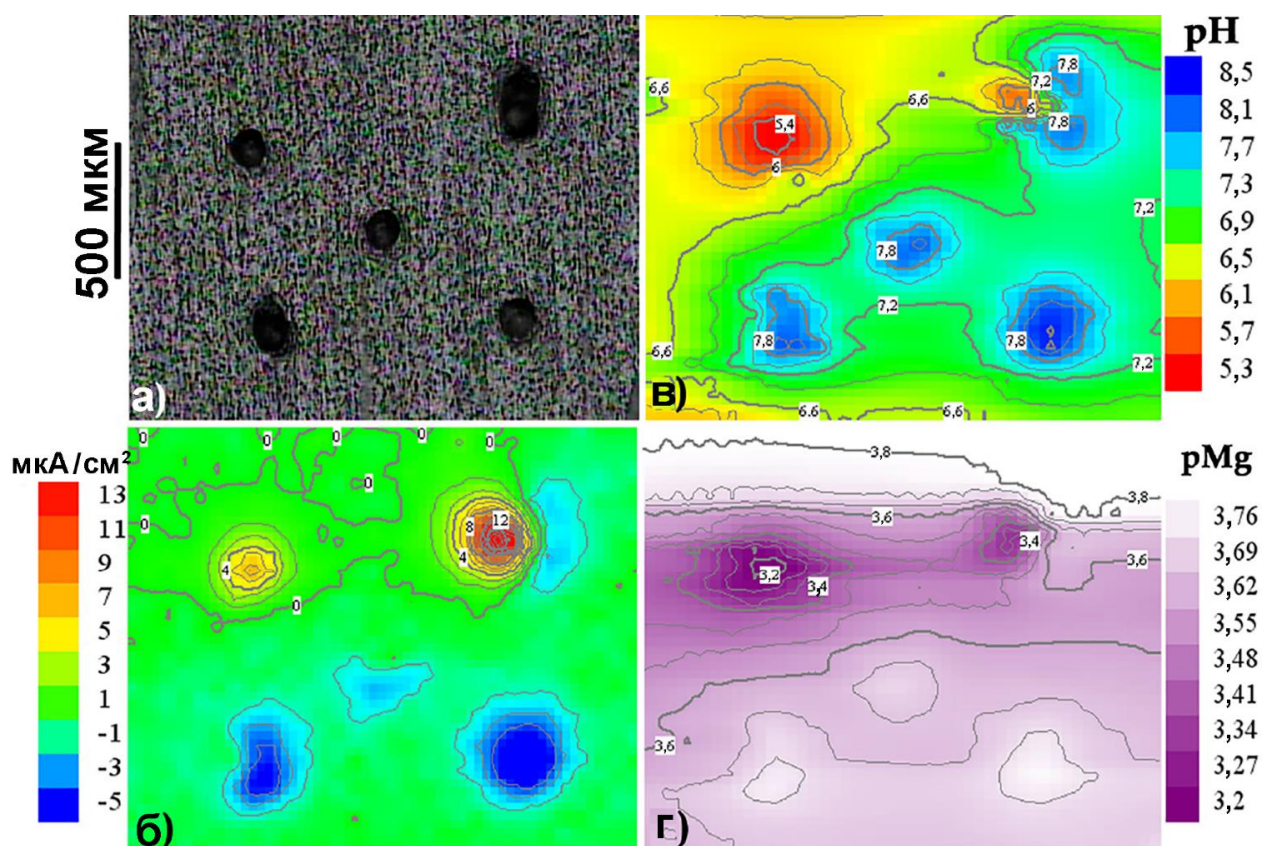


Рисунок 1.11 – Сплав магния AZ31, покрытый золь-гель пленкой с пятью искусственно сформированными дефектами на поверхности: оптическое изображение сканируемой области (а) и соответствующее распределение плотности тока, измеренной методом SVET (б), а также значений pH (в) и pMg (г), определенных методом SIET [144]

Использование комбинации зондовых методов SVET/SIET необходимо для установления электрохимических процессов на мезо- и микроуровне, связанных с диффузией ионов в поверхностных слоях материала, ориентированного на использование в авиационной, ракетно-космической отрасли, биомедицине. Посредством сканирования исследуемой поверхности

микроэлектродом может быть получена информация о влиянии локальных гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей на характер проводимости, а следовательно, на интенсивность процессов переноса заряда, происходящих на границе раздела фаз. Использование данных методов позволяет отслеживать значение протекающего тока, распределение электрического потенциала или плотности тока по отдельным участкам поверхности в локальной точке исследуемого пространства в сопоставлении с топографией (морфологией) образца. Применение технологии SVET в сочетании с методом SIET дает возможность проведения комплексных исследований, нацеленных на установление отличительных особенностей электрохимических свойств участков поверхности, обусловленных гетерогенностью, в том числе по фазовому составу и морфологической структуре, а также дефектностью.

Несмотря на большой объем публикаций, посвященных механизму и кинетике процесса коррозии магниевых и алюминиевых сплавов, в научной литературе мало работ, в которых механизм коррозии исследуется во взаимосвязи с локальной (нано и микро) гетерогенностью данных материалов. В этой связи использованию локальных сканирующих электрохимических методов, позволяющих изучить электрохимические процессы на микроуровне, следует уделять особое внимание.

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

Процессы электрохимической коррозии зависят от многих факторов, включая природу образца, компоненты электролита, геометрию поверхности, наличие защитных слоев и т.д. Методы потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) активно используются для изучения коррозионного поведения материалов на макроуровне [145–150]. С помощью моделирования импедансных спектров посредством использования эквивалентных электрических схем (ЭЭС), а также анализа параметров, полученных при интерпретации поляризационных кривых, можно установить антикоррозионные характеристики металлов и сплавов, а также эффективность защитного слоя в различных коррозионных средах.

Следует отметить, что применение традиционных постоянно- и переменноточковых электрохимических методов, таких как PDP и EIS, в сочетании с локальными сканирующими электрохимическими технологиями позволяет изучать влияние локальных

гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей на интенсивность обменных процессов на границе раздела, а также получать детальную информацию о поверхности электрода, структуре поверхностных слоев исследуемого образца и механизме электрохимических реакций на поверхности электрода [151,152]. Именно такой подход является отправной точкой для разработки методов и технологий коррозионной защиты материала, учитывающих условия его дальнейшей эксплуатации.

### **1.3.1 Методы исследования особенностей коррозионного процесса магниевых сплавов, перспективных для использования в медицине**

Магний – легкий металл, обладающий многими полезными свойствами, такими как высокое отношение прочности к весу, хорошая электрическая проводимость и теплопроводность [1,153,154]. Основным недостатком магния и его сплавов является низкая коррозионная стойкость, поскольку Mg является электрохимически активным металлом. Однако данный недостаток может быть превращен в преимущество в медицине, так как высокая коррозионная активность в сочетании с хорошей биосовместимостью сплавов Mg может способствовать процессу биодеградации, что делает эти сплавы перспективными для производства временных металлических имплантатов.

В связи с этим магний и его сплавы рассматриваются как материалы для биорезорбируемых имплантатов, использование которых устраняет необходимость повторной хирургической процедуры для извлечения имплантата после срастания кости [155–160]. Важным преимуществом этих материалов по сравнению как с разлагаемыми полимерами, так и с другими металлами является близость механических свойств магния к свойствам кости человека [161]. Более того, магний, как элемент, естественным образом присутствующий в организме, оказывает стимулирующее влияние на рост новой ткани благодаря своей функциональной роли [162].

Современные достижения в области биорезорбируемых материалов на основе Mg были изложены в работе [163]. В недавнем обзоре [164] описаны проблемы, связанные с пониманием и контролем коррозионного поведения магниевых сплавов с точки зрения использования данных материалов в качестве биодеградируемых имплантатов в медицине.



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

В настоящее время существуют разнообразные среды различного состава для культивирования клеток млекопитающих: MEM – минимальная необходимая среда (minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium); DMEM (или D-MEM) – модифицированная по Дульбекко среда Eagle (Dulbecco's modified Eagle's medium),  $\alpha$ -MEM – минимальная необходимая среда Eagle, альфа-модификация (minimum essential medium Eagle, alpha modification) [165,166]. Многие исследовательские группы используют упомянутые среды для изучения особенностей коррозии магния и установления влияния их состава на процессы деградации магния и его сплавов (рисунок 1.12).

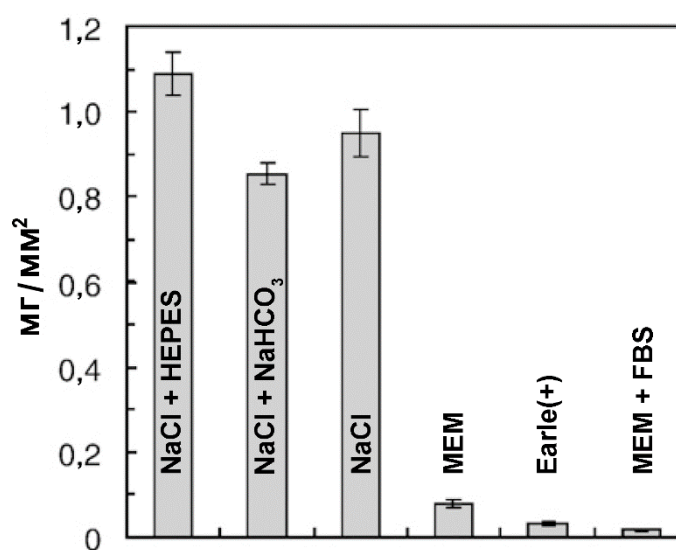


Рисунок 1.12 – Общее количество магния, растворенного в течение 14 дней выдержки в 6 различных растворах: NaCl + HEPES (HEPES, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота), NaCl + NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, MEM, Earle (+) (сбалансированная солевая среда Earle, модифицированная солями магния и кальция), MEM + FBS (fetal bovine serum, фетальная бычья сыворотка). Данные нормированы на площадь образца технически чистого магния [165]

Авторы работы [167] установили, что выдержка высокочистого магния (99,9 %) в среде DMEM (с добавлением 20 % эмбриональной телячьей сыворотки) приводит к

образованию слоя, состоящего как из продуктов коррозии магния, так и из кальций-фосфатных соединений, которые могут значительно увеличить коррозионную стойкость магния. Однако адсорбированные на поверхности белки препятствуют образованию слоя фосфата кальция. В работе [168] был использован раствор SBF (simulated body fluid) для выдержки образцов сплава магния ZK60 без покрытия и с покрытием, содержащим наногидроксиапатит, с целью исследования долговременной деградации материала в условиях *in vitro*. При этом покрытие, полученное на образцах сплава ZK60 методом гидротермального осаждения, значительно повысило коррозионную стойкость материала и защитило его от быстрого разрушения [168]. На основе результатов, полученных методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и инфракрасной спектроскопии установлено, что поверхностные слои, образованные в модифицированном растворе SBF на магниевом сплаве, легированном редкоземельными элементами, состоят из аморфного, карбонатзамещенного гидратированного фосфата кальция и магния [169].

В работе [170] было обнаружено, что при погружении магниевое сплава в альбуминсодержащий SBF-раствор адсорбция альбумина подавляет коррозию на ранней стадии из-за низкой скорости хелатирования элементов, входящих в состав защитной поверхностной пленки. Однако эффект хелатирования постепенно становится более значительным, чем адсорбция, что приводит к разрушению белкового слоя и ускорению коррозии. В статье [171] при изучении влияния различных компонентов раствора SBF на процесс коррозии технически чистого магния было показано, что с добавлением в раствор SBF TRIS/HCl (TRIS – 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диол) скорость коррозии повышается.

Авторы [172] исследовали состав продуктов коррозии, образовавшихся на технически чистом магнии в течение 30 дней пребывания в артерии крысы. Они обнаружили многослойную структуру продуктов коррозии, включающую магнийзамещенный гидроксиапатит, который при длительной выдержке трансформировался в карбонатзамещенный гидроксиапатит. В статье [173] установлен сходный химический состав слоев продуктов коррозии после выдержки в SBF и в DMEM. Было отмечено более высокое содержание углерода в поверхностном слое, образованном в среде культивирования клеток, что может быть связано с «пассивацией» поверхности путем образования нерастворимого слоя карбоната кальция [174,175].

В обзоре [176] проведено сравнение защитных свойств поверхностных слоев, формируемых на сплавах Mg в SBF и DMEM, и установлен химический состав слоев продуктов коррозии. Описано влияние конкретных условий на коррозионное поведение магниевых сплавов и приведены некоторые аспекты взаимодействия клеток (включая раковые клетки человека HeLa, MG-63) с поверхностью магния в процессе коррозии [176]. Все процитированные работы посвящены изучению поведения магния и его сплавов в различных растворах, поэтому анализировать и сравнивать литературные данные довольно сложно.

Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время все еще остаются открытыми вопросы, связанные с механизмом коррозии магния и его сплавов в среде человеческого организма. На примере рисунка 1.13 представлено многообразие процессов, проходящих на поверхности магния.

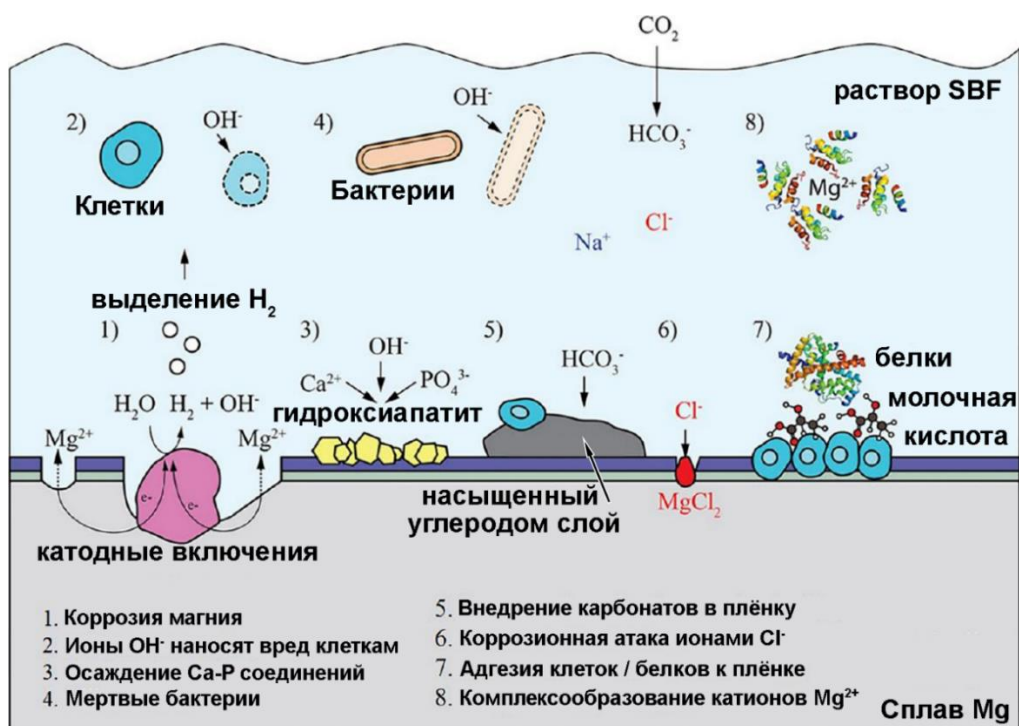


Рисунок 1.13 – Схематическое представление некоторых возможных процессов в растворе SBF и на корродирующей поверхности сплава магния [164]

### 1.3.1.1 Локальные сканирующие электрохимические методы

Как было указано выше, магний и его сплавы могут быть эффективны для использования в качестве материалов для биорезорбируемых имплантатов [11,176–187]. При создании новых или модификации существующих материалов для биомедицины

важно изучить кинетику и механизм коррозии в среде, имитирующей по своим свойствам условия, в которых имплантат будет эксплуатироваться. Такой подход позволяет прогнозировать оптимальное использование биорезорбируемого материала.

В настоящее время приборная и теоретическая база в области электрохимии находится на очень высоком уровне, что позволяет изучать, понимать и контролировать процессы коррозии, а также биodeградацию магниевых сплавов. Локальные электрохимические методы исследования поверхности, такие как метод сканирующего вибрирующего электрода и метод сканирующего ионоселективного электрода, согласно результатам [41,42,49,104,106,117,131–133,188–195], перспективны для изучения механизма и кинетики коррозии металлов и сплавов. В работе [188] авторы впервые показали возможность измерений локальных концентраций ионов водорода и магния в режиме картирования вблизи поверхности сплава Mg с покрытием. Методики SVET и SIET были успешно использованы для изучения локальной коррозии и локального изменения pH на поверхности перспективных для использования в биомедицине сплавов магния AZ31 и ZE41 с композиционным золь-гель/биополимерным покрытием (рисунок 1.14) [196]. Метод SVET применяли для исследования свойств слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве ZE41, при моделировании повреждения покрытий [143].

Авторы [197] методом сканирующей электрохимической микроскопии (Scanning Electrochemical Microscopy – SECM) в потенциометрическом режиме изучали электрохимическое поведение материалов на основе магния на микроуровне с использованием микроэлектродов, чувствительных к изменению  $H^+$  и  $Mg^{2+}$ . В статье [198] в различных режимах SECM получали информацию о процессе выделения водорода и значениях локального pH в активных и пассивных областях корродирующей поверхности сплава магния AZ31 в SBF-растворе, модифицированном HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота). Метод SECM был использован для мониторинга изменений локального pH, происходящих во время интенсивного растворения Mg–Ca-сплавов в физиологическом растворе Рингера [199]. В работе [200] авторы использовали электронную микроскопию высокого разрешения, SVET, SECM, а также локальные потенциодинамические методы для оценки микроструктуры и антикоррозионной защиты электроосажденного покрытия на магниевом сплаве AZ31B.

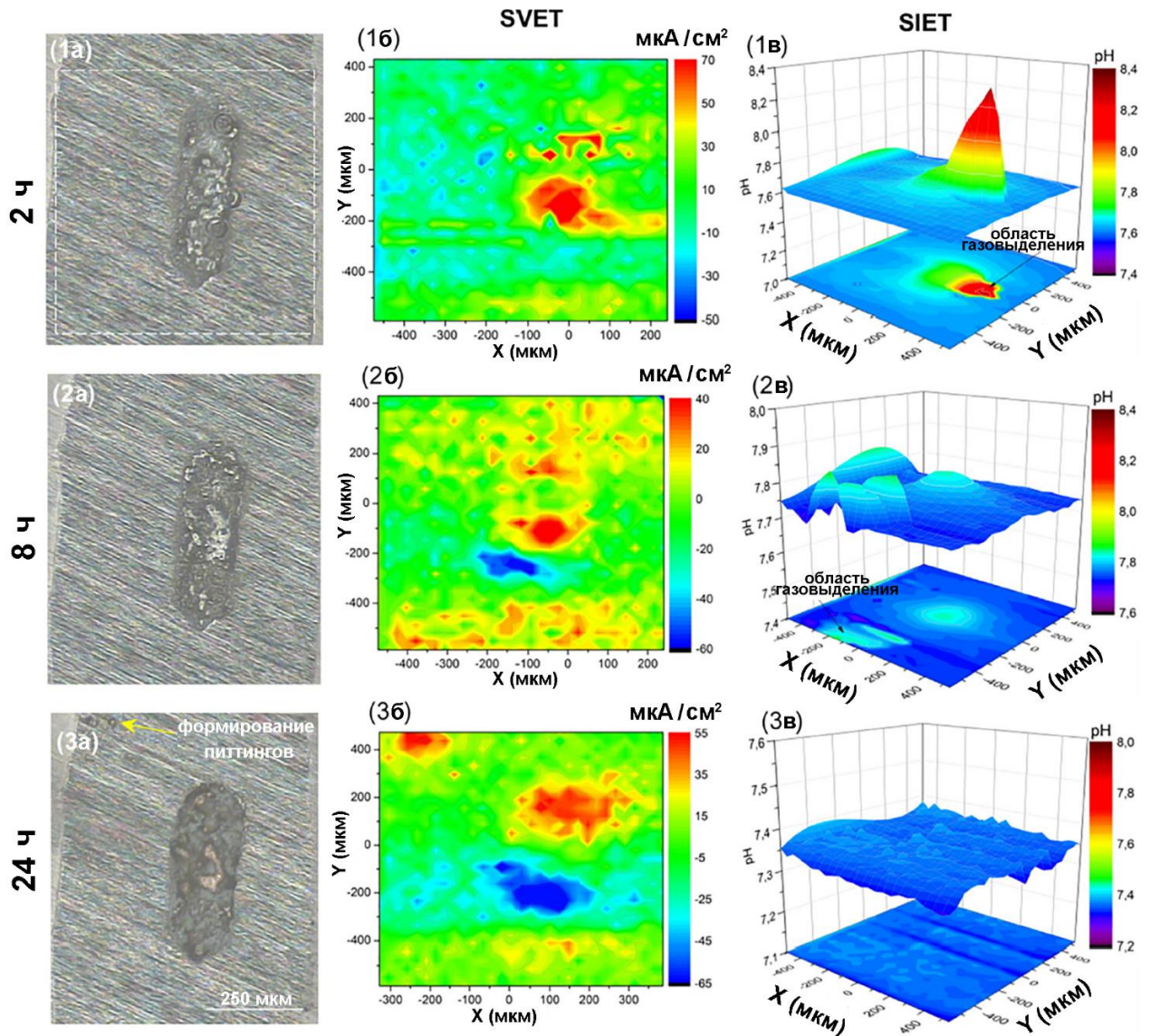


Рисунок 1.14 – Распределение плотности тока (1б, 2б, 3б) и pH (1в, 2в, 3в) на поверхности сплава магния AZ31 с золь-гель покрытием (1а, 2а, 3а) в области искусственного дефекта при выдержке в растворе SBF при комнатной температуре ( $\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 24 ч.

Пунктиром на рисунке 1а отмечена область сканирования [196]

В статье [201] была впервые исследована эволюция значений локального pH на поверхности магниевых сплавов в растворе HBSS (Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса) без добавления и с добавлением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (в концентрации 2,5 мМ, что соответствует плазме крови человека) (рисунок 1.15). Была обнаружена значительная разница значений локального pH для сплава магния в растворе Хэнкса (pH = 9,9–10,5) и в растворе Хэнкса, модифицированного 2,5 мМ  $\text{Ca}^{2+}$  (pH = 7,8–8,5). Этот эффект объясняется синергетическим сочетанием присутствующих в модифицированном растворе компонентов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которое приводит к сосаждению соединений Ca и P и стимулирует рост частично

защитающего плотного слоя гидроксиапатитоподобных продуктов поверх слоя  $MgO/Mg(OH)_2$  [171,201]. Было установлено, что данные продукты замедляют скорость растворения сплавов Mg при выдержке в  $Ca^{2+}$ -содержащем растворе HBSS, о чем свидетельствуют значения локального pH [201]. В последующей работе того же коллектива авторов [171] было показано, что, если хотя бы один из этих компонентов будет отсутствовать в электролите, защитные свойства образующихся продуктов коррозии будут значительно слабее.

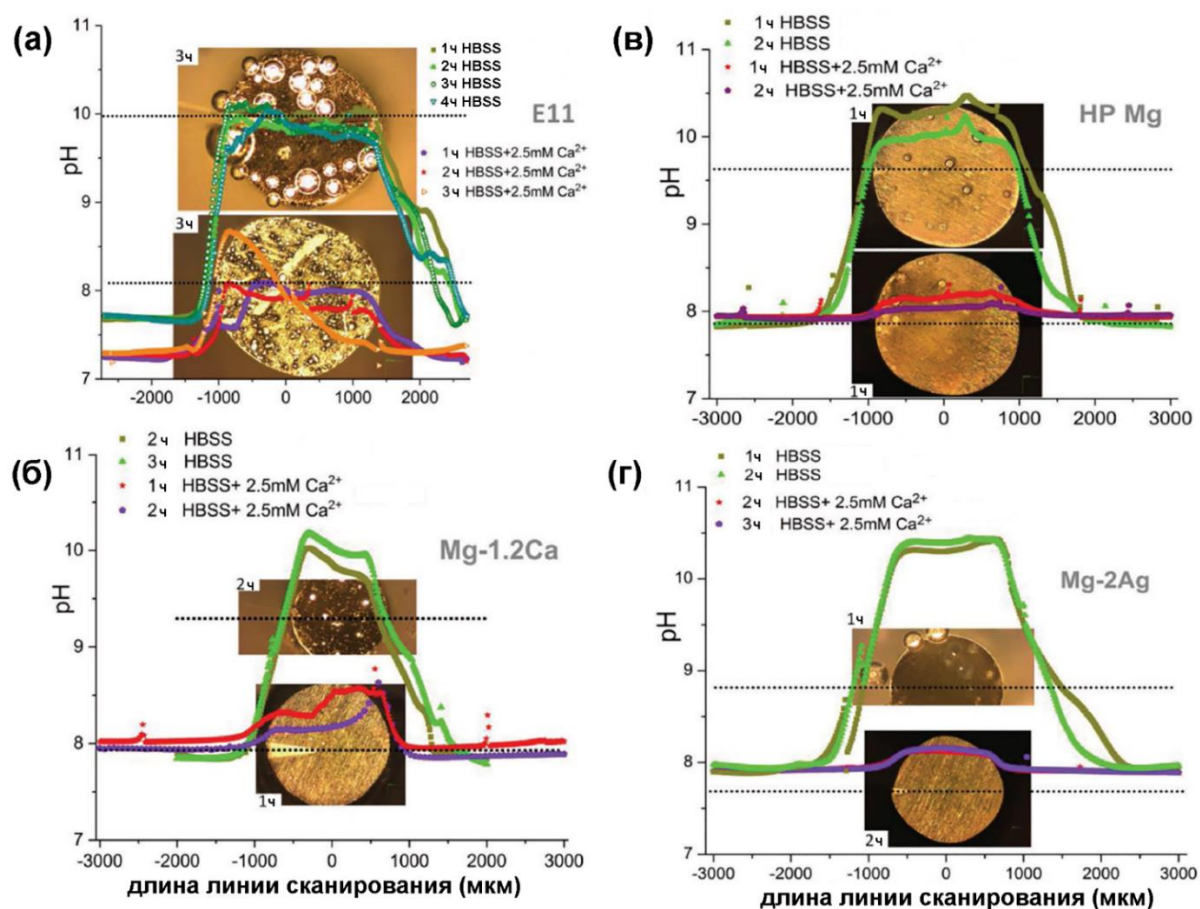


Рисунок 1.15 – Профиль распределения значений локального pH для образца E11 (Mg–10Gd–1Nd–0.3Ca) (а), Mg–1,2Ca (б), HP–Mg (технически чистый магний) (в), Mg–2Ag (г) при выдержке в растворах HBSS и HBSS с 2,5 мМ  $Ca^{2+}$ .

Пунктирная линия на оптических изображениях указывает линию сканирования.

Круглые элементы на оптических изображениях представляют собой пузыри  $H_2$  [201]

Таким образом, было показано, что локальные электрохимические методы полезны для понимания механизма коррозии магниевых сплавов в растворах, моделирующих ионный состав плазмы крови человека (например, SBF, HBSS). Однако в литературе мало работ, посвященных применению локальных методов для изучения

коррозии магниевых сплавов в растворах, содержащих органические компоненты (например, в средах для культивирования клеток млекопитающих), которые являются популярными коррозионными средами для проведения коррозионных испытаний *in vitro*. Отсутствие подробной информации о локальном электрохимическом поведении магниевых сплавов в питательных средах, подобных MEM, содержащих большое количество различных аминокислот для более точного соответствия составу культивируемых клеток человека, препятствует продвижению концепции применения этих материалов для изготовления биорезорбируемых имплантатов.

### 1.3.1.2 Традиционные электрохимические методы

В работах по исследованию влияния различных компонентов физиологических растворов на коррозионное поведение магния многие исследовательские группы применяют электрохимическую импедансную спектроскопию и потенциодинамическую поляризацию. В работе [202] с помощью импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии были изучены механизм формирования поверхностных пленок на бинарном сплаве Mg–14Li и их роль в регулировании процесса коррозии образца Mg–14Li в MEM, в сравнении с двумя стандартными биосовместимыми сплавами магния (Mg–0,5Zn–0,5Ca и Mg–3Al–1Zn). Было сделано предположение, что однофазная структура и формирование защитной и бездефектной пленки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  позволяет контролировать процесс коррозии сплава Mg–14Li и способствует протеканию данного процесса в MEM по гомогенному механизму [202]. Однако это исследование показывает только учет влияния карбонат-ионов на развитие процесса коррозии магниевого сплава и не дает полной картины влияния различных компонентов MEM на эволюцию защитных свойств сформированной поверхностной пленки.

Авторы работы [203] методом EIS исследовали электрохимическое поведение применяемой в ортопедии аустенитной нержавеющей стали, не содержащей Ni, используя четыре различных тестовых раствора: фосфатно-солевой буферный раствор (PBS, phosphate buffered saline), MEM, MEM + 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (FCS), MEM + 10 % эмбриональной телячьей сыворотки + клеточная линия мышинных фибробластов L929 (Cell; концентрация клеток в суспензии Cell  $0,5 \cdot 10^4$  единиц в 10 мкл раствора). Было установлено, что сопротивление внутреннего слоя пленки, непосредственно связанное с коррозионной стойкостью материала, повышается со

временем выдержки в растворе и увеличивается в следующем порядке:  $PBS < FCS \approx Cell < MEM$ . Но в этой работе не представлено подробной информации о химических изменениях формируемого в различных растворах поверхностного слоя.

Влияние концентрации Ca в сплаве Mg–Zn–RE–xCa (RE – редкоземельный элемент,  $x = 0; 0,5; 1,5; 3$  и  $6$ ) на его коррозионное поведение в условиях *in vitro* в растворе SBF исследовано в работе [204] с использованием EIS и PDP (рисунок 1.16).

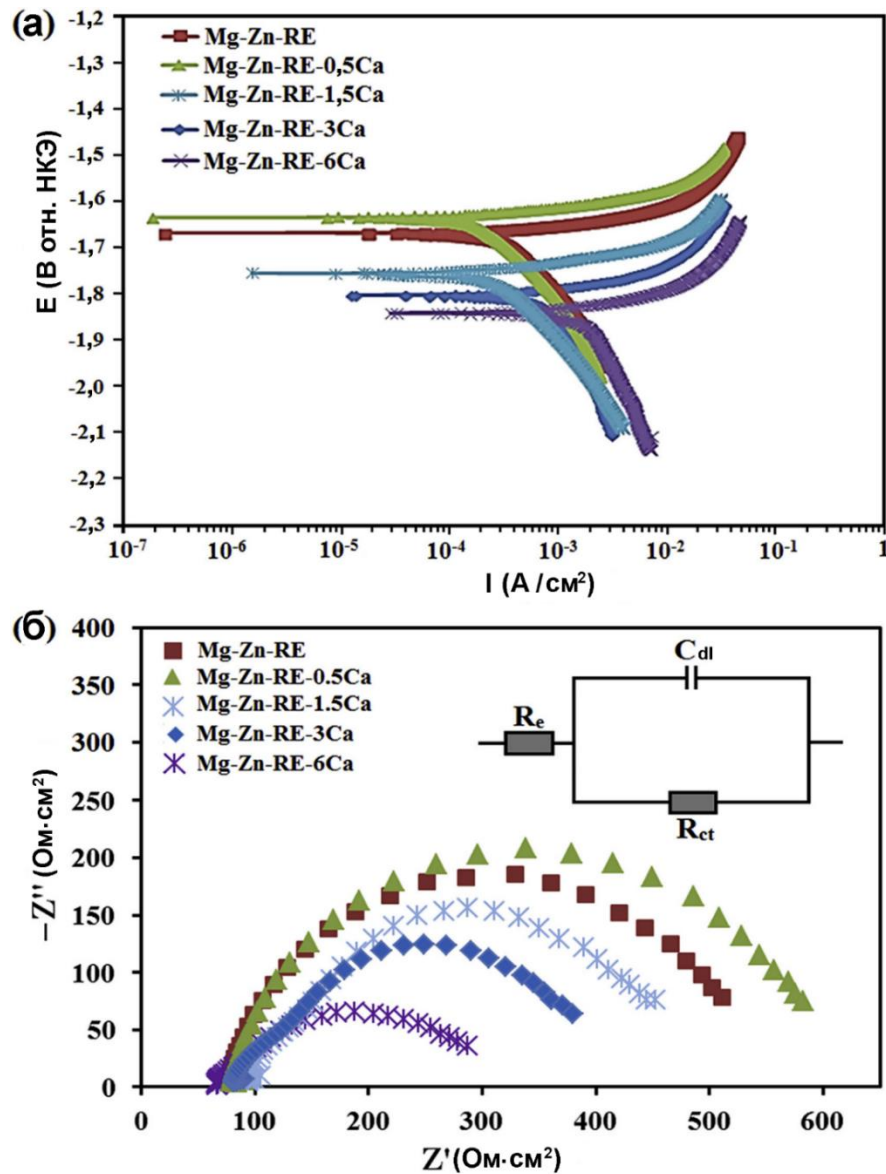


Рисунок 1.16 – Потенциодинамические поляризационные кривые (а) и импедансные спектры (б), для сплавов Mg–Zn–RE и Mg–Zn–RE–xCa ( $x = 0,5; 1,5; 3; 6$ ). На вставке рисунка (б) показана эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментальных спектров (где  $R_e$  – сопротивление электролита,  $R_{ct}$  – сопротивление переносу заряда,  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя) [204]



Согласно полученным результатам, плотность тока коррозии сплава снизилась после добавления 0,5 масс. % Са, тогда как дальнейшее добавление Са от 1,5 до 6 масс. % значительно увеличило плотность тока коррозии. Однако работа не дает представления о механизме коррозии Са-содержащих магниевых сплавов в других физиологических растворах.

В исследовании [205] влияние присутствия живых клеток (SaOS-2) на деградацию магниевого сплава Mg-2.0Zn-0.98Mn (ZM21) было установлено двумя методами: выдержкой и электрохимическими измерениями (EIS и PDP) в среде культивирования клеток DMEM с добавлением 10 % фетальной бычьей сыворотки. Электрохимические измерения выявили, что присутствие живых клеток приводит к увеличению плотности тока коррозии и снижению поляризационного сопротивления после 48 ч инкубации. Ускорение коррозии сплава ZM21 объяснялось снижением pH среды из-за клеточной метаболической активности. В то же время данная работа не содержит детального анализа продуктов коррозии, образующихся на магниевом сплаве.

В работе [206] исследована деградация сплава Mg-Ca в условиях *in vitro* в присутствии альбумина, с использованием *in situ* наблюдения, измерения объема выделившегося водорода и EIS. Наблюдалось снижение скорости коррозии. Развитие нитевидной коррозии, вызванное Cl<sup>-</sup>, было ингибировано за счет адсорбции молекул альбумина (рисунок 1.17). Более того, была установлена прямая связь между концентрацией альбумина и величиной ингибирующего эффекта. Результаты EIS показали, что добавление альбумина увеличивало сопротивление переносу заряда и сопротивление пленки при потенциале свободной коррозии. В данной работе не учитывалось синергетическое влияние других соединений, присутствующих в растворах, имитирующих среду тела человека, на коррозионную деградацию образцов на основе магния.

С помощью EIS и PDP было обнаружено повышение коррозионной стойкости в SBF-растворе нанесенных на сплав магния AZ31 методом электроспиннинга композиционных покрытий из поликапролактона и наночастиц оксида цинка (ZnO NPs) по сравнению с образцами без покрытия и с полимерным слоем на поверхности без наночастиц оксида цинка [207]. Результаты EIS показали, что с увеличением содержания в композиционных покрытиях наночастиц ZnO повышается коррозионная стойкость покрытия. Данная работа основана на изучении адгезии покрытия, его

состава, электрохимических свойств и биосовместимости, однако характеристики поверхности после коррозионных испытаний не были установлены.

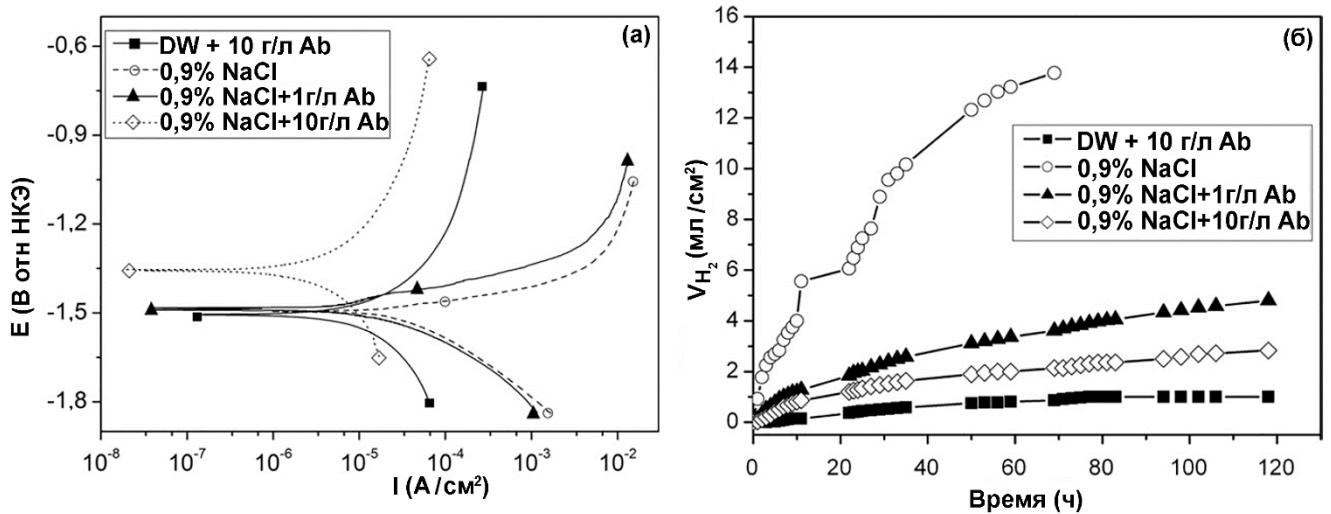


Рисунок 1.17. PDP-кривые, записанные после 10 мин выдержки сплава Mg<sub>1,5</sub>Ca в различных растворах (а), и установленный нормированный на площадь образца объем выделившегося водорода в течение 120 ч деградации сплава магния (б). DW – дистиллированная вода, Ab – бычий сывороточный альбумин [206]

В работе [208] авторы использовали EIS для исследования процесса деградации биорезорбируемых сплавов системы Mg–Y–Zn в среде SBF с добавлением буферного раствора HEPES. Данные EIS выявили рост поляризационного сопротивления с увеличением содержания в сплаве иттрия [209]. В исследовании [210] результаты EIS показали, что формирование биодеградируемого покрытия на основе фосфата кальция позволяет защитить подложку из сплава системы Mg–Nd–Zn–Zr и улучшить сопротивление коррозии материала в растворе Хэнкса. Стоит отметить, что в работах [208–210] недостает детального анализа продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевое сплава после исследований *in vitro*, в сочетании с описанием механизма коррозии.

Методы PDP и EIS были использованы для изучения коррозионного поведения кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО), импульсного электроосаждения (pulse electrodeposition, PED), и конверсионного покрытия, состоящего из фосфата стронция, на сплаве Mg–Sr в растворе Хэнкса [211]. Согласно представленным результатам, образец с МДО-покрытием показал самую низкую скорость коррозионного разрушения по сравнению с образцами с другими защитными слоями. В то же время химический состав поверхностных слоев на образцах

после выдержки в исследуемом растворе не был изучен. Без анализа слоя продуктов коррозии невозможно понимание процесса биодegradации материала.

Электрохимическими методами EIS и PDP изучались коррозионные свойства МДО-покрытий на сплаве магния AZ31 в SBF-растворе, в сравнении с выдержкой образцов в сбалансированном солевом растворе Эрла (Earle's balance salt solution, EBSS) [212]. Было обнаружено, что более толстое МДО-покрытие (полученное при более высоких значениях напряжения) имеет более высокое значение модуля импеданса. Результаты тестов PDP и EIS показали схожую тенденцию, указывая на то, что образцы в EBSS корродировали с меньшей скоростью, чем в SBF. Однако результаты этой работы не дают исчерпывающего объяснения роли и влияния отдельных ионов использованных растворов на процесс коррозии магниевых сплавов.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о важности использования традиционных электрохимических методов как взаимодополняющих, наряду с локальными методами, при исследовании процессов коррозии таких сложных систем, как имплантат/МЕМ.

#### **1.4 Контролируемая резорбция магниевых сплавов для реализации в имплантационной хирургии**

При травмах для быстрого заживления кости иногда требуется фиксация переломов металлическими имплантатами (винтами, пластинами). Обычно для фиксации кости используются имплантаты, изготовленные из титана и нержавеющей стали. Но для удаления такого имплантационного материала требуется повторная хирургическая операция. Применение биодegradируемых металлических имплантатов в данном случае может быть хорошей альтернативой, исключая повторные инвазивные операции и сокращающей период заживления.

Магниевые сплавы являются перспективными материалами для биодegradируемых имплантатов, не требующих хирургического удаления [213]. Такие имплантаты по механическим свойствам схожи с костной тканью [11] и могут надежно фиксировать фрагменты кости в течение периода срачивания перелома, а затем постепенно резорбироваться в организме. Продукты резорбции магниевых сплавов не наносят вреда организму человека.

В то же время слишком высокая скорость растворения магния и магниевых сплавов ведет к потере их механической целостности (рисунок 1.18) и другим проблемам, таким как образование пузырьков газообразного водорода и локальное подщелачивание среды [49,176]. Пассивная оксидно-гидроксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, обладает слабыми защитными свойствами и не препятствует коррозионному разрушению материала [176]. В силу высокой коррозионной активности сплавы Mg не могут использоваться в хирургии без необходимой защиты, поскольку потеря механической прочности происходит раньше, чем это необходимо для восстановления костной ткани пациента [180,214].

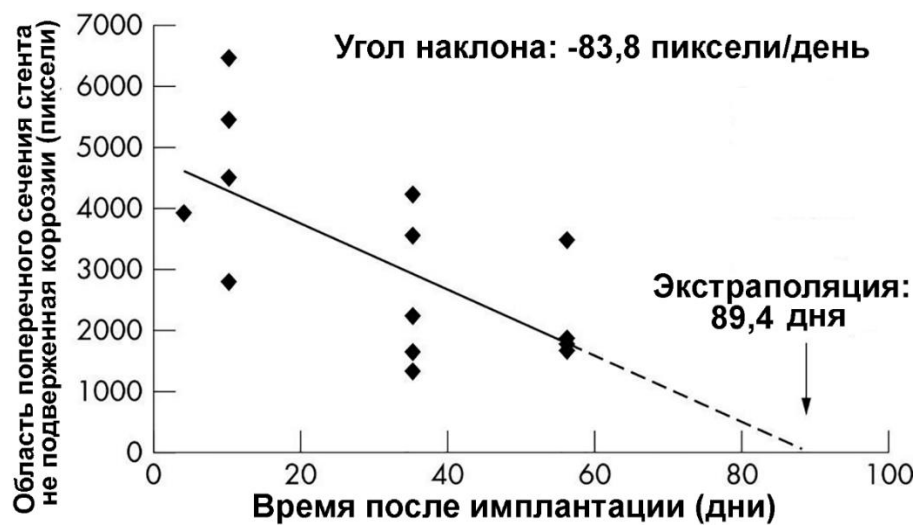


Рисунок 1.18 – Внутрисосудистая деградация стентов из магниевых сплавов в коронарной артерии свиньи. Для морфометрической оценки деградации использовалась статистическая программа SPSS 6.01 (SPSS Inc, США). Время при экстраполировании рассчитывалось исходя из линейной скорости деградации стента [180]

В настоящее время параллельно развиваются два подхода для улучшения характеристик магниевых биорезорбируемых имплантатов. Первый связан с разработкой новых сплавов с заданным составом и микроструктурой [215], второй – с формированием защитных слоев для контроля скорости растворения материала.

Масштаб развития первого подхода весьма ограничен, так как приемлемы (безопасны) для организма немногие легирующие элементы магниевых сплавов. Например, для биомедицинского применения материалов на основе магния исследована коррозия Al-содержащих магниевых сплавов в SBF-растворе [216]. Однако алюминий, по мнению многих авторов, является токсичным для организма человека и может вызывать болезнь Альцгеймера [217]. Ca-содержащие магниевые сплавы считаются

хорошим материалом для имплантатов, поскольку кальций играет важную роль в формировании костной ткани человека [218]. Но, к сожалению, скорость деградации Са-содержащих магниевых сплавов довольно высока и они не могут быть использованы для заживления перелома кости без дополнительной обработки, предотвращающей преждевременную деструкцию их в организме человека (рисунок 1.19).

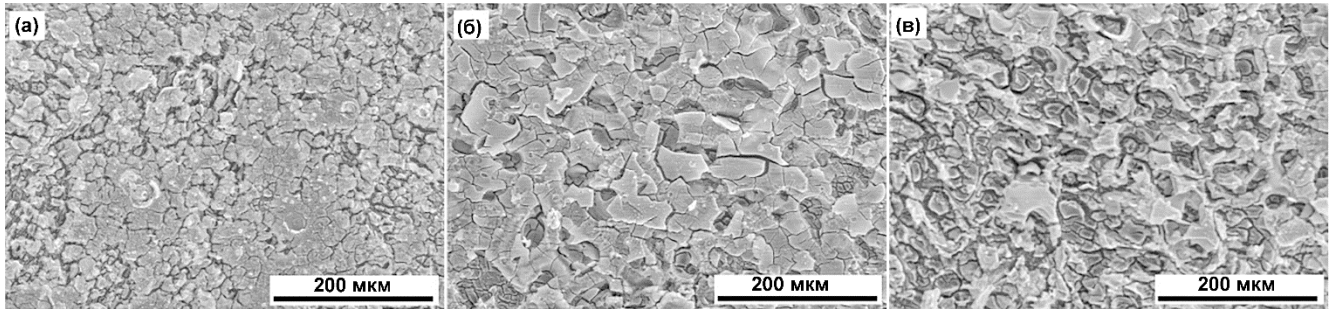


Рисунок 1.19. СЭМ-микрофотографии литейных сплавов Mg–1Ca (а), Mg–2Ca (б) и Mg–3Ca (в) после PDP эксперимента в среде SBF [218]

При втором подходе коррозионная активность магниевых сплавов снижается за счет модификации поверхности, которая заключается в формировании покрытия, ограничивающего или исключаящего доступ активных компонентов среды к материалу имплантата. Существует много способов обработки поверхности магния и его сплавов с целью их реализации в имплантационной хирургии. Данные методы включают анодирование, формирование химических конверсионных покрытий и золь-гель покрытий (рисунок 1.20) [15]. Для надежной защиты от коррозионной деградации магния и его сплавов используют плазменное электролитическое оксидирование, которое позволяет создавать слои широкого спектра по составу, микроструктуре, пористости и шероховатости, используя модификацию компонентов водных электролитов и параметров режима ПЭО [40,101,219]. Существуют работы, посвященные изучению влияния различных добавок в электролит на состав и свойства образующихся ПЭО-покрытий [220–223]. Анализ результатов испытаний, проведенных в работе [224], указал на бóльшую концентрацию клеток, хорошо связанных с поверхностью фторсодержащего ПЭО-слоя, в сравнении с образцом с покрытием, сформированным в электролите без добавки фторид-ионов, после одинакового времени выдержки в биологически активном тестовом растворе на основе DMEM.

Метод ПЭО позволяет получить в одну стадию Са–Р-содержащие биоактивные слои, которые могут способствовать адгезии/пролиферации клеток, что особенно важно

для биомедицинского применения. В настоящее время ведутся исследования, посвященные вхождению Ca и P из электролита в ПЭО-покрытие, на магниевых сплавах [225,226]. Авторы статьи [227] методом ПЭО сформировали покрытие состава  $MgO-Na_4Ca(PO_3)_6$  на поверхности технически чистого магния. Известно, что гидроксиапатит (НА,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) является основным неорганическим соединением естественной кости. Поэтому были проведены работы по синтезу НА в составе покрытия во время ПЭО-процесса [228–230]. Авторы работы [231] сформировали ПЭО-покрытия на подложке из Mg в щелочно-фосфатном электролите, содержащем частицы гидроксиапатита. В статье [229] были получены гидроксиапатитсодержащие покрытия на поверхности сплава AZ31 путем микродугового оксидирования при различных значениях прикладываемого напряжения. Было показано, что значения толщины и шероховатости, уровень пористости/дефектов покрытий увеличивались с повышением напряжения. Интенсивность пиков на РФА-диаграмме, соответствующих НА, также возрастала с увеличением напряжения (рисунок 1.21). В работе [10] включение НА было достигнуто *in situ* в процессе ПЭО на сплаве системы Mg–Mn–Ce в электролите, содержащем глицерофосфат кальция.

Кальций-фосфатные слои (в том числе гидроксиапатитсодержащие), сформированные с использованием метода ПЭО, могут обеспечить необходимую биосовместимость имплантатов и ускорить процесс остеогенеза [232–234]. К сожалению, такие Ca–P-содержащие покрытия не защищают сплав Mg в должной степени от коррозионной деградации.

ПЭО-покрытия на Mg-сплавах могут быть использованы в качестве матрицы [235] для формирования композиционных покрытий благодаря хорошей адгезии к металлу и барьерным (защитным) свойствам, а также оптимальной для адгезии и роста клеток морфологии. Представляя собой пористый керамикоподобный материал, ПЭО-слой является хорошей основой для наносимого полимера с целью дальнейшего улучшения коррозионных характеристик [24,108]. Использование полимеров в качестве компонента, импрегнируемого в поры внешней части покрытия и формирующего на поверхности защищаемого материала композиционный слой, является эффективным способом улучшения и контроля кинетики биорезорбции материалов на основе магния в биологических средах. Такие покрытия призваны обеспечить контролируемую скорость растворения магниевого сплава.



Рисунок 1.20 – Диаграмма, отражающая возможные способы защиты сплавов магния для практического применения в медицине [15]

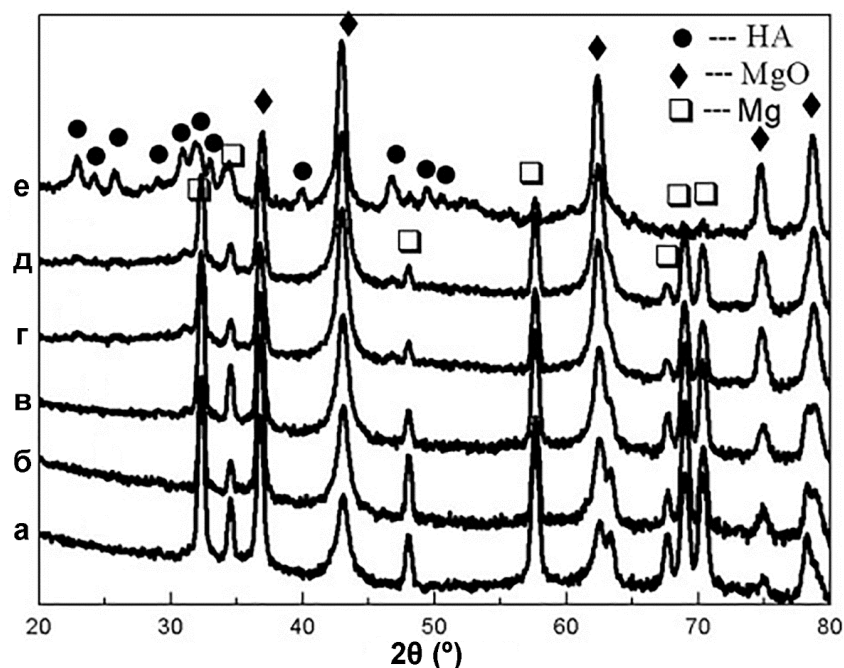


Рисунок 1.21 – Рентгенограммы ПЭО-покрытий, сформированных в щелочном электролите, содержащем 6 г/л NaOH и 6,3 г/л  $C_3H_7CaO_6P$ , в потенциодинамическом режиме в течение 120 с до выхода на конечное напряжение: 250 В (а), 300 В (б), 350 В (в), 400 В (г), 450 В (д) и 500 В (е) с последующей потенциостатической выдержкой в течение 10 мин [229]

В работе [236] авторы использовали хитозан и полиэлектролитные мультислои на основе поли(стиролсульфоната) для герметизации ПЭО-покрытия на сплаве магния WE43 с использованием метода послойной самосборки (LBL – layer-by-layer self-assembly technique). Показано, что нанесение такого покрытия снижает интенсивность растворения сплава (рисунок 1.22) и может быть эффективным способом модификации поверхности магниевых сплавов с целью соответствия требованиям, применяемым к биоматериалам. В другой работе [234] кальций-фосфатные композиционные покрытия были сформированы электрофоретическим осаждением смеси хитозана с НА на предварительно обработанном методом ПЭО сплаве AZ91D с последующей выдержкой в PBS-растворе при температуре 37 °C в течение 5 дней для формирования внешнего конверсионного слоя. Показано, что полученное композиционное хитозансодержащее покрытие защищает сплав Mg от коррозии и в модифицированном растворе SBF. Тем не менее исследований, посвященных импрегнированию ПЭО-покрытий биоинертными полимерами для применения в биомедицинской отрасли, мало. Практически отсутствуют работы, нацеленные на формирование биологически активных покрытий, ускоряющих остеогенез, но при этом существенно замедляющих биорезорбцию магния.

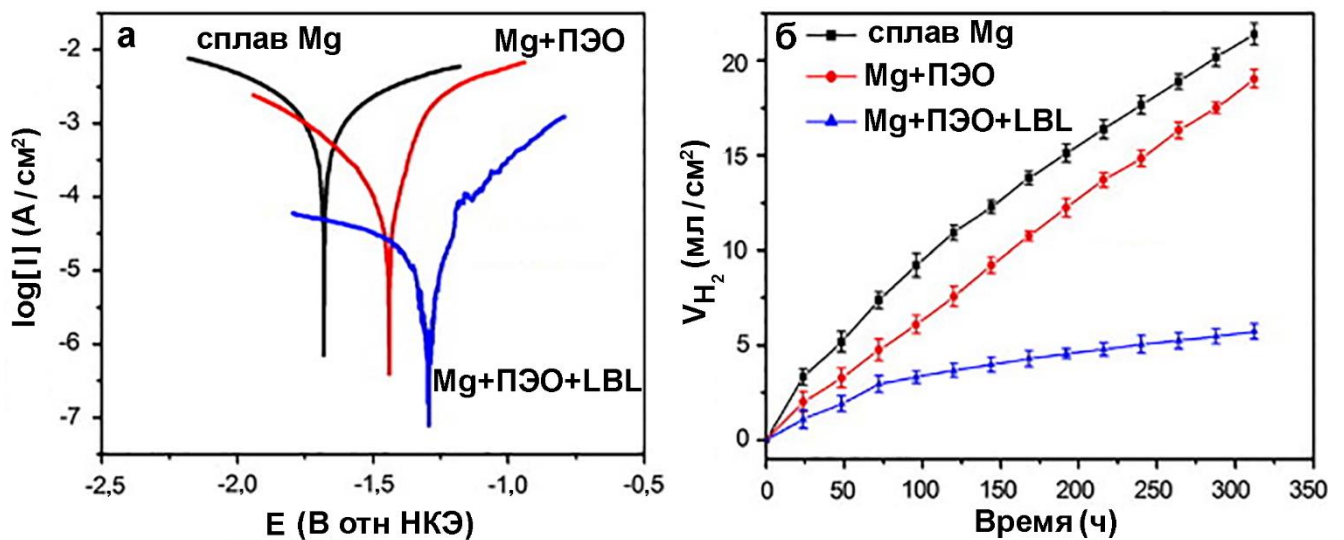


Рисунок 1.22 – Поляризационные кривые (а) и изменение объема выделившегося водорода во времени (б) для сплава магния WE43 без покрытия, с ПЭО-покрытием, с ПЭО-покрытием и пленкой, полученной методом послойной самосборки (LBL) [236]

К настоящему времени накоплен большой объем данных по установлению взаимосвязи состава и структуры покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплавов магния, с их



электрохимическими и механическими свойствами. Однако для создания таких покрытий на биорезорбируемых имплантационных материалах необходимы фундаментальные исследования влияния состава и структуры наносимых поверхностных слоев на механизм коррозии биорезорбируемого материала в средах, имитирующих условия пребывания имплантата в организме человека с учетом влияния множества факторов, включая ионный состав и буферную емкость, сорбцию протеинов, жизнедеятельность клеток и т.п.

### **1.5 Перспективы использования аддитивных технологий для формирования изделий из магниевых сплавов**

В последние годы усиливается научный интерес к персонализированной медицине, в частности развивается направление, связанное с разработкой имплантатов, подходящих для конкретного пациента, с учетом его анатомических и физиологических особенностей, а также уровня повреждения организма вследствие заболевания или получения травмы. Развитию возможностей создания индивидуальных имплантатов различной геометрии способствует прогресс в области аддитивных технологий.

Аддитивные технологии позволяют изготавливать детали сложной геометрической формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного, послойного нанесения (добавления) необходимого «строительного» материала [237–239]. Принцип действия таких технологий противоположен традиционным способам изготовления изделий – так называемым «технологиям вычитания»: механической металлообработке, прессовке, штамповке, литью. При использовании аддитивной технологии детали изготавливают непосредственно по компьютерному файлу, содержащему трехмерную модель, виртуально нарезанную на тонкие слои. Файл передается в систему 3D-принтера для послойного формирования конечного изделия. Аддитивные технологии позволяют быстро производить продукцию сложной геометрической формы, которую либо невозможно, либо проблематично изготовить с помощью традиционных способов. Сложная конфигурация изделий (к примеру, деталей с полостями и скрытыми внутренними элементами, сетчатыми конструкциями и оригинальным рельефом), которую нельзя получить станочной обработкой, может быть легко реализована селективным нанесением (добавлением) материала. Использование аддитивных технологий позволяет разработать и реализовать принцип индивидуального

подхода в изготовлении имплантата, в том числе из биорезорбируемого (биodeградируемого) материала, с учетом специфики перелома у пациента.

Для создания персонализируемых имплантатов перспективен метод лазерной порошковой наплавки (DLD, direct laser deposition) или DLD-подобные технологии [240,241]. В работе [241] показано, что лазерная наплавка способствует развитию специализированных отраслей медицины, например протезирования или имплантологии (рисунок 1.23). В исследовании [240] направленное лазерное спекание было использовано для аддитивного изготовления имплантата с использованием сплава титана Ti6Al4V.

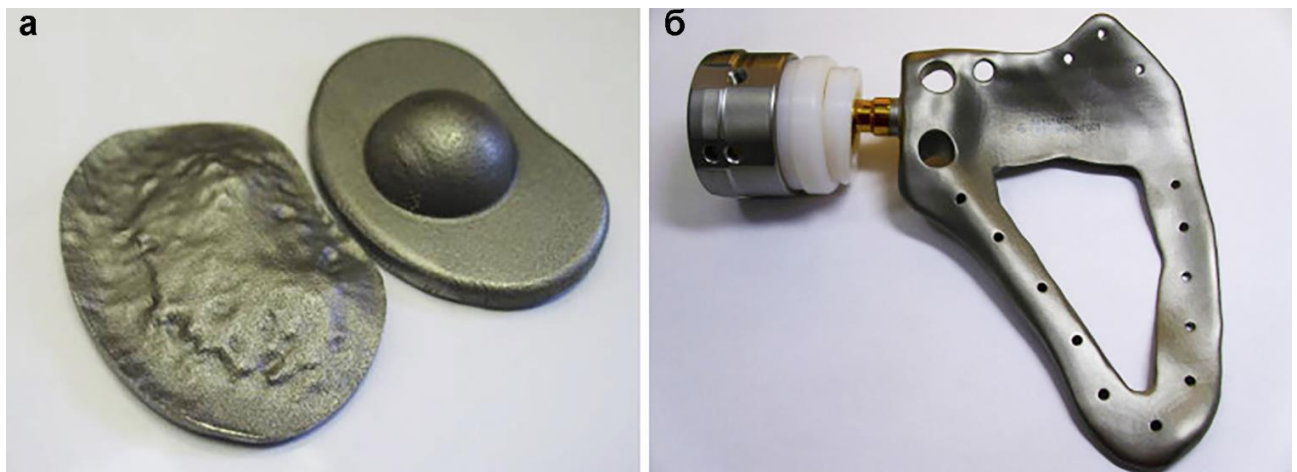


Рисунок 1.23 – Межпозвоночный дисковый имплантат [242] (а) и полный анатомический аналог лопатки (Implantcast GmbH) (б), полученные из сплава Ti-6Al-4V по технологии лазерной порошковой наплавки [241]

Хорошо известно, что магниевые сплавы обладают высокой коррозионной активностью в различных средах [21,45,243–245]. В обзоре [21] описан возможный механизм коррозии магния и сплавов Mg. В работе [17] изучены причины различий в скоростях коррозии магния, измеренных в условиях *in vivo* и *in vitro*. Для того чтобы использовать материал на основе DLD-магния в качестве биорезорбируемого имплантата для восстановления целостности кости, скорость его деградации должна быть отрегулирована. Авторы статьи [157] использовали фемтосекундную лазерную обработку поверхности для уменьшения гальванической коррозии биodeградируемого магниевое сплава за счет изменения его микроструктуры, а именно снижения доли вторичных фаз.

Как было указано выше, существует много способов защиты магния и его сплавов от коррозионного разрушения, но одним из наиболее технологичных, эффективных и популярных современных методов модификации поверхности является плазменное электролитическое оксидирование [49,81,86,88,143,246–255]. Для получения ПЭО-слоев

с высокими защитными свойствами используются электролиты различного состава и разные режимы поляризации [40,41,87,96,97,131,256–268]. В работе [249] сформировали на сплаве AM50 Mg-гидроксиапатитсодержащие ПЭО-слои с шероховатостью поверхности, желательной для применения материала в качестве имплантатов в сфере биомедицины. В [262] изучали влияние плотности тока на трибологические характеристики ПЭО-покрытий, полученные на сплаве ZK60 Mg с использованием импульсного биполярного режима ПЭО в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . В [261] на сплаве магния AZ31 сформировали ПЭО-слои при использовании различной концентрации силиката и времени оксидирования и изучили полученные оксидные пленки с помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. В [263] получили многослойные «мягко-твердые» (“soft-hard”) покрытия на подложках из магния, используя заполнение пор ПЭО-покрытия полимером на основе эпоксидной смолы (рисунок 1.24).

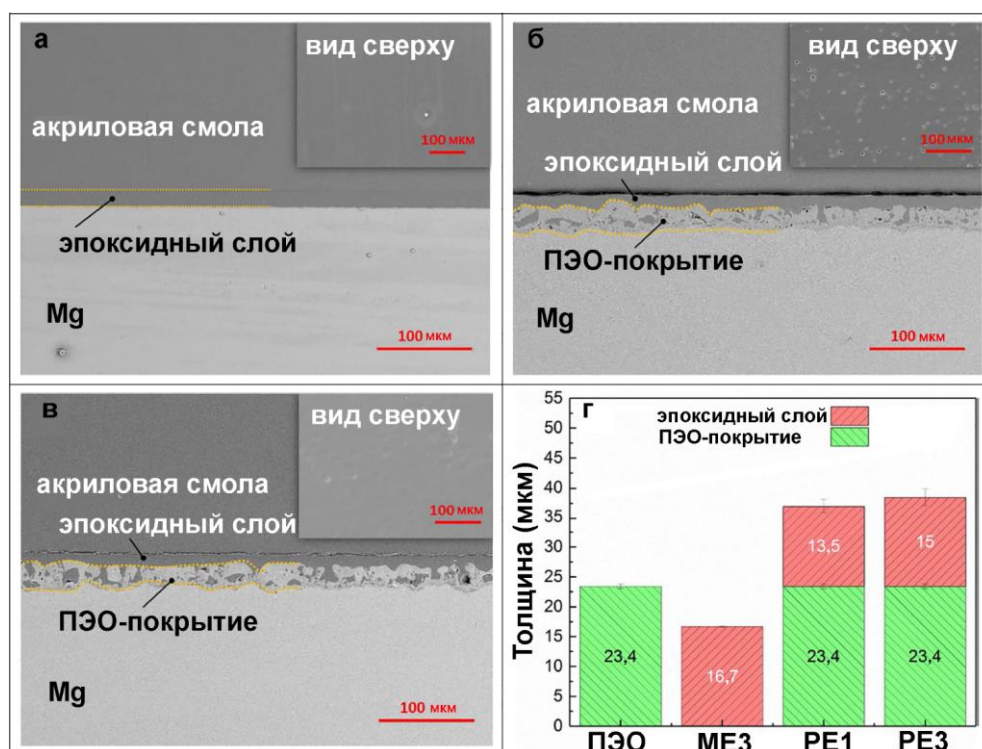


Рисунок 1.24 – СЭМ-изображения, отражающие морфологию поперечных шлифов и поверхности (представлены на вставках) различных покрытий: оксидный слой (трехкратное окунание) (ME3) (а), ПЭО-покрытие + оксидный слой (однократное окунание) (PE1) (б), ПЭО-покрытие + оксидный слой (трехкратное окунание) (PE3) (в), а также измеренные значения толщины базовых и гибридных покрытий (г), сформированных на магнии [263]

В [264] был сформирован компактный ПЭО-слой на сплаве системы Mg–Li в щелочном силикатном электролите с добавкой вольфрамата. ПЭО применялось в качестве метода предварительной обработки для формирования гидрофобных покрытий на основе стеарата кальция [268].

Научных работ, связанных с защитой методом ПЭО образцов DLD-магния, при анализе литературных источников не обнаружено. Также мало исследований гетерогенности поверхностных ПЭО-слоев на биорезорбируемых материалах на основе магния, полученных по аддитивной технологии, с использованием локальных сканирующих методов (SVET, SIET). Перспективность таких работ не вызывает сомнений, поскольку выявление механизма и стадийности процессов, протекающих на микроуровне в локальных участках гетерогенного пространства, позволяет разработать защитные слои, обладающие комплексом практически важных характеристик, расширяющих область применения функциональных и конструкционных материалов.

## 1.6 Алюминиевые сплавы и их сварные соединения

### 1.6.1 Влияние структурной гетерогенности на коррозионное поведение

Алюминиевые сплавы используются в промышленности в качестве элементов конструкций, инженерных сооружений. Особенно широкое распространение они получили в автомобилестроении и самолетостроении (рисунок 1.25).

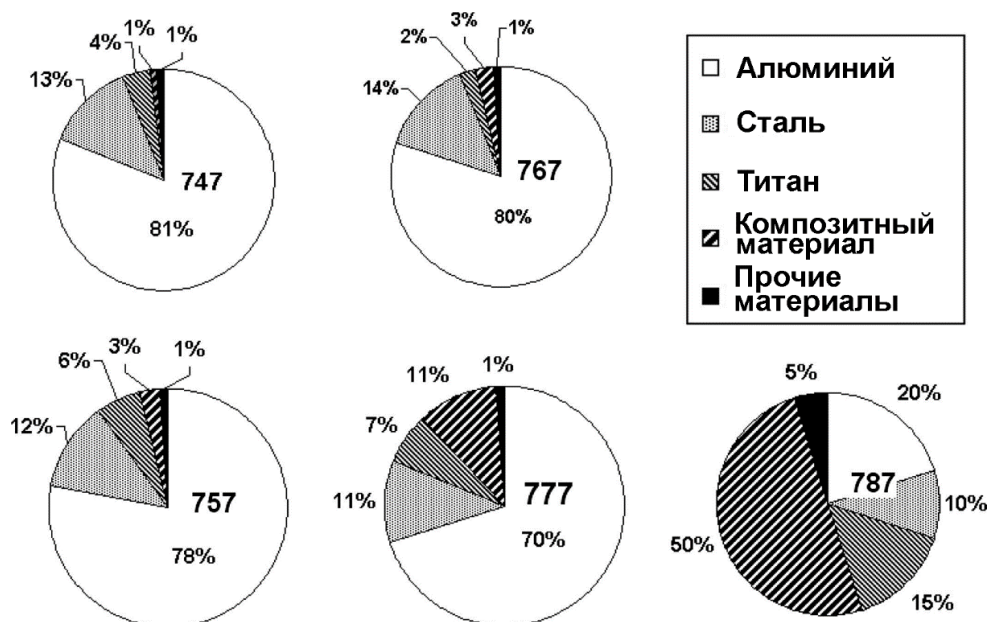


Рисунок 1.25 – Комбинация материалов, используемых в самолетах Boeing [269].

747, 767, 757, 777, 787 – типы самолетов. Цифры основаны на работе [270]

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 микрогальванических пар, что активирует локальную коррозию и ускоряет разрушение материала [1–4]. Поэтому в настоящее время интенсивно изучают коррозионную активность интерметаллических фаз на основе алюминия [271–274]. В работе [35] применяли электрохимическую импедансную спектроскопию, сканирующий зонд Кельвина (SKP) и метод сканирующего вибрирующего электрода для оценки общего и локального электрохимического поведения четырех алюминиевых сплавов (AA2524-T3, AA2198-T851, AA7050-T7451 и AA7081-T73511), используемых при изготовлении самолетов (рисунок 1.26).

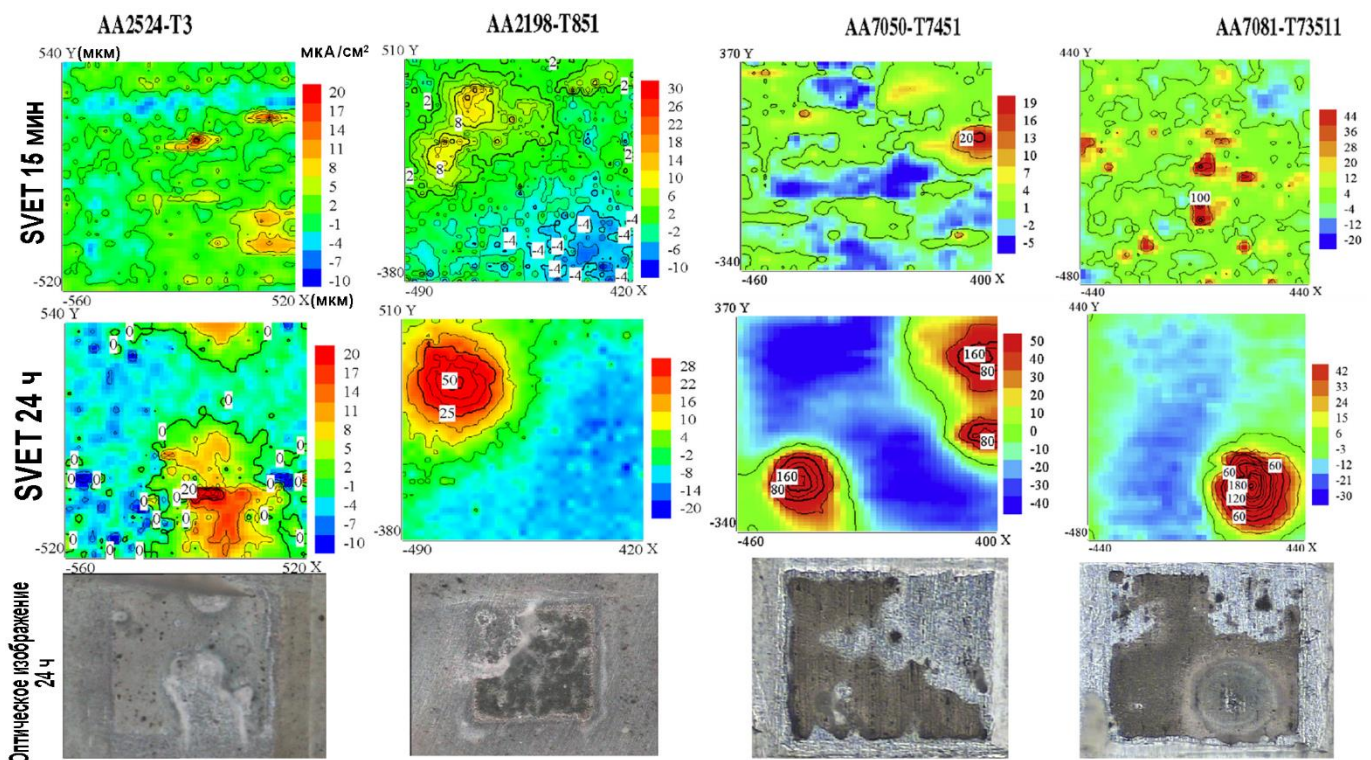


Рисунок 1.26 – Диаграммы распределения плотности тока, полученные методом SVET, при сканировании поверхности сплавов AA2524-T3, AA2198-T851, AA7050-T7451 и AA7081-T73511 на начальный момент (15 мин) и спустя 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl, а также оптические изображения исследуемой области спустя 24 ч [35]

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 алюминиевых конструкциях [275]. Однако коррозионное поведение алюминиевых сплавов усложняется после

процесса сварки, если учитывать многовариантность сопровождающих его изменений микроструктуры сварного соединения (рисунок 1.27) [269,276,277].

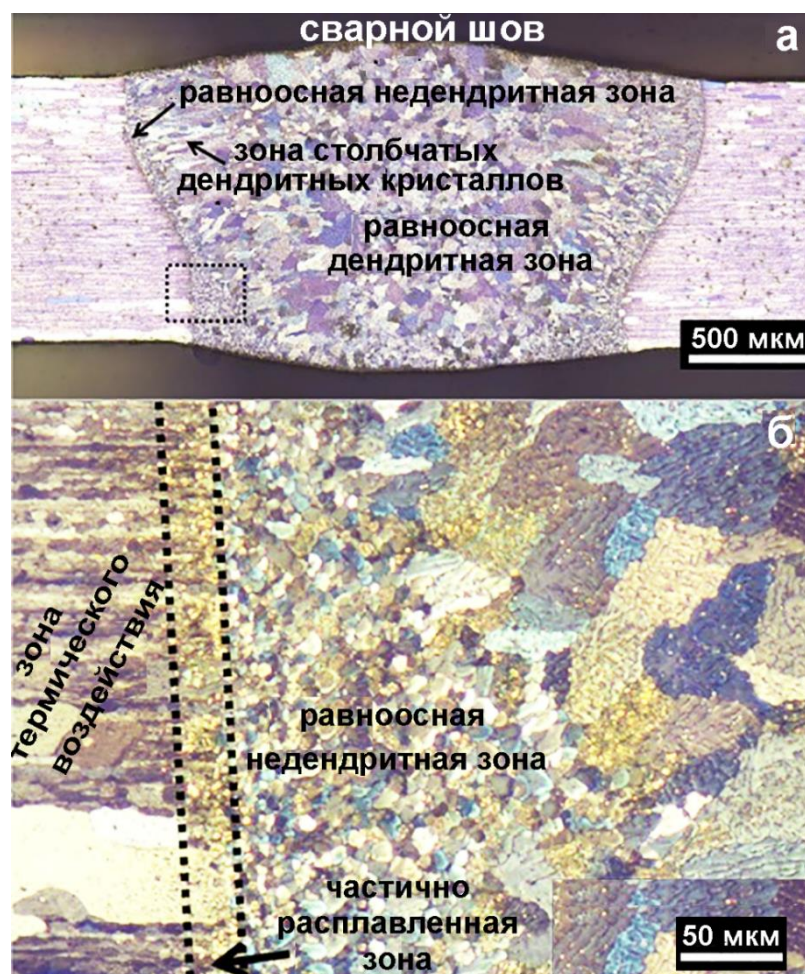


Рисунок 1.27 – Оптическое изображение поперечного сечения сваренного лазером сплава 2A97-T3 (система Al–Cu–Li) после анодного травления реагентом Баркера: (а) общий вид; (б) область, отмеченная на рисунке (а), при большем увеличении [278]

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, исключаящее загрязнение материала в процессе сварки [279–281]. На сегодняшний день ведутся работы, посвященные оптимизации процесса сварки методом TIG, с целью повышения коррозионной устойчивости свариваемого материала и улучшения его микроструктуры. Предложен [282] особый способ TIG-сварки постоянным током прямой полярности сплава алюминия 2219, заключающийся в нанесении активного вещества на зону сварного шва. В [281] 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 [283] использовали двухпроходную дуговую TIG-сварку алюминиевых сплавов 2219-T87 и 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 сварных соединений. В работе [280] авторы объединили результаты численного моделирования с данными, полученными экспериментальными методами, для изучения установленного ими ранее несоответствия измеренных механических характеристик соединений, полученных методом TIG на алюминиевом сплаве 2219, с известными в литературе значениями [284,285]. В [279] 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 не были детально изучены.

В работе [276] авторы исследовали с помощью метода дифракции отраженных электронов, сканирующей электронной микроскопии, традиционных и локальных электрохимических методов влияние распределения интерметаллических частиц на электрохимическое поведение сплава AA2024-T3, сваренного трением с перемешиванием (friction stir welding, FSW). Установлено, что метод приводит к гетерогенному распределению и фрагментации крупных интерметаллидов, что инициирует локальную коррозию в зоне термомеханического влияния [276]. 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 [286]. В другой работе [287] установлено, что ядро сварной точки шва того же сплава подвержено межкристаллитной и внутрикристаллитной коррозии, обусловленной неоднородностью структуры материала. Эти работы указывают на то, 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. [123,134,190,278,288–296] (рисунок 1.28). Применение сварки для изготовления деталей сложной формы приводит к возникновению шва неоднородного по составу и структуре. Методы SVET и SIET могут быть использованы для установления в сварном соединении области активизации коррозии.

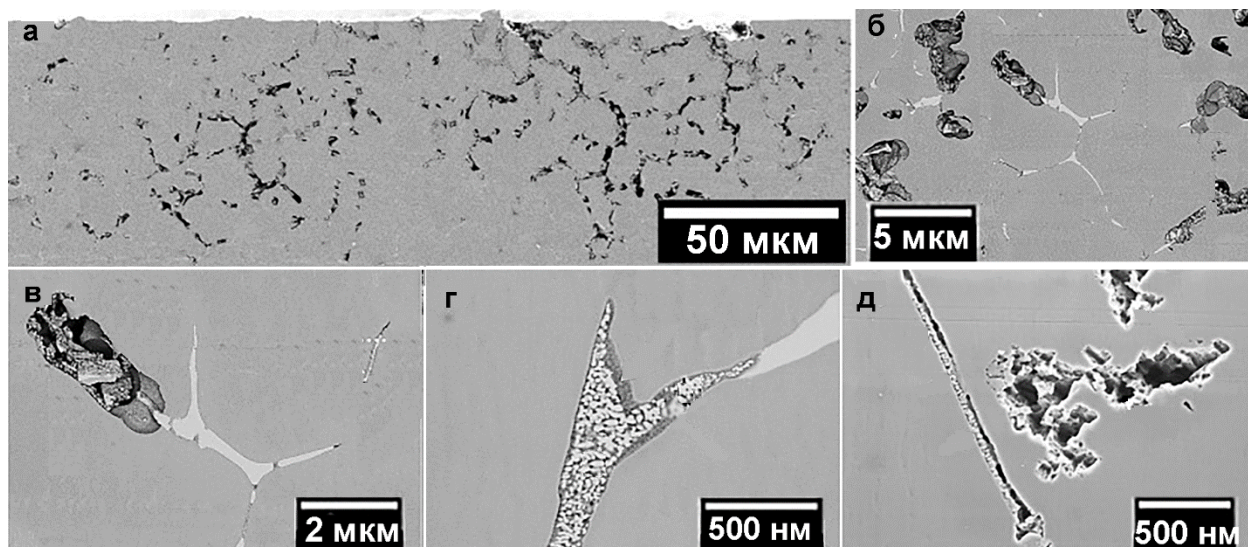


Рисунок 1.28 – СЭМ-микрофотографии поперечного сечения сварного шва сплава системы Al–Cu–Li в области инициации локальной коррозии после 22 ч выдержки образца в 3,5 % растворе NaCl: (а) – общий вид области; (б)–(д) – области, полученные при разном увеличении [278]

### 1.6.2 Антикоррозионные покрытия

Для улучшения эксплуатационных и технических характеристик алюминиевых сплавов, включая их сварные соединения, необходимо разработать новые подходы и способы формирования поверхностных слоев, являющихся высокоэффективной защитой от коррозионного воздействия. Это возможно только в случае установления взаимосвязи между условиями формирования защитного слоя и его электрохимическими и морфологическими характеристиками. В настоящее время разрабатываются различные технологии защиты алюминиевых сплавов от коррозии [297–299]. Например, формируются толстые эпоксидные покрытия ( $\sim 100 \pm 10$  мкм) на алюминиевом сплаве AA2024 [297,298]. Для создания защитных покрытий на алюминиевых сплавах активно используется плазменное электролитическое окисление [49,81,86,88,143,246,255,266,300–305]. Получены ПЭО-слои на



алюминиевых композитах в силикатно-щелочном электролите при переменноточковом режиме оксидирования [304]. Сформированы композиционные слои  $ZrO_2-Al_2O_3$  с размером пор 40–300 нм на алюминиевых образцах (рисунок 1.29) [255].

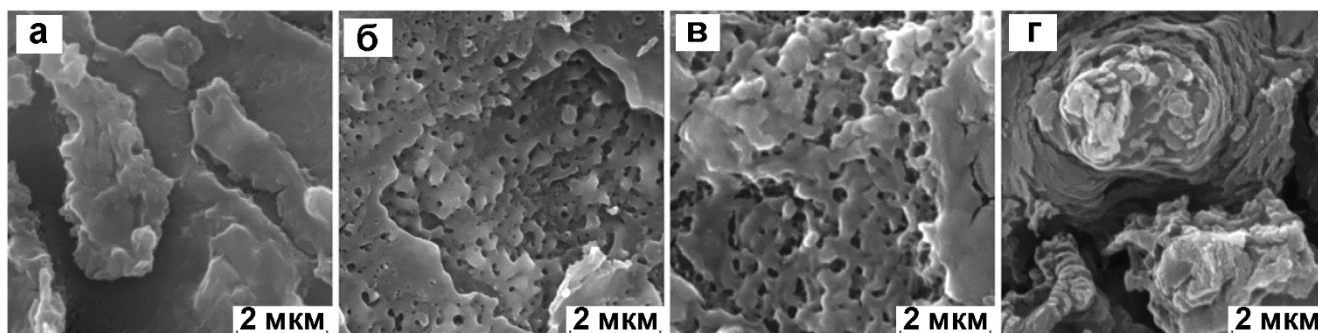


Рисунок 1.29 – СЭМ-фотографии поверхности ПЭО слоев, сформированных в электролите, содержащем 5 г/л  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , при различных значениях напряжения:

(а) 50 В, (б) 100, (в) 150, (г) 200 В [255]

На поверхности алюминиевого сплава 5754 методом ПЭО созданы защитные покрытия с высокими механическими и защитными свойствами в электролите смешанного состава с использованием поляризующих импульсов тока микросекундной длительности [266]. Показано, что методом ПЭО можно эффективно снижать гальваническую коррозию на поверхности сварных деталей из различных алюминиевых сплавов [300]. Исследованы зависимости свойств сформированных покрытий от режима ПЭО, состава электролита, состава и структуры обрабатываемого алюминиевого сплава [265,306–310]. Изучено влияние анодирования в серной кислоте, в качестве предварительной обработки, на плазменное электролитическое оксидирование чистого алюминия (99,99 %) в силикатном электролите в гальваностатическом режиме [306]. Установлено [307], что покрытия, полученные путем анодирования алюминия выше искрового напряжения при  $5 \text{ A/дм}^2$  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 [308], 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.

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 [84,311–316].

Авторы работы [311] 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 [312] 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 [314]. 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 [314]. Авторы статьи [305] формировали двойные гидроксидные слои (LDH, layered double hydroxide) на алюминиевом сплаве AA2024, предварительно обработанном методом ПЭО. В [246] 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 (рисунок 1.30) [246]. В работе [315] 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  $\text{TiO}_2$  [316].

Для магниевых сплавов был предложен перспективный способ модификации ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [24,108].

Установлено, что обработка ПЭО-покрытий суспензией УПТФЭ позволяет значительно повысить защитные свойства поверхности магниевого сплава [24]. Этот метод также может применяться для защиты алюминиевых сплавов от коррозии и механических повреждений. УПТФЭ-обработка позволяет заполнить поры ПЭО-покрытия полимером и сформировать дополнительный компактный барьерный слой, который значительно снижает проникновение ионов агрессивной среды к подложке материала, диффузию ионов металлов в раствор и улучшает стабильность образца в коррозионно-активной среде [24].

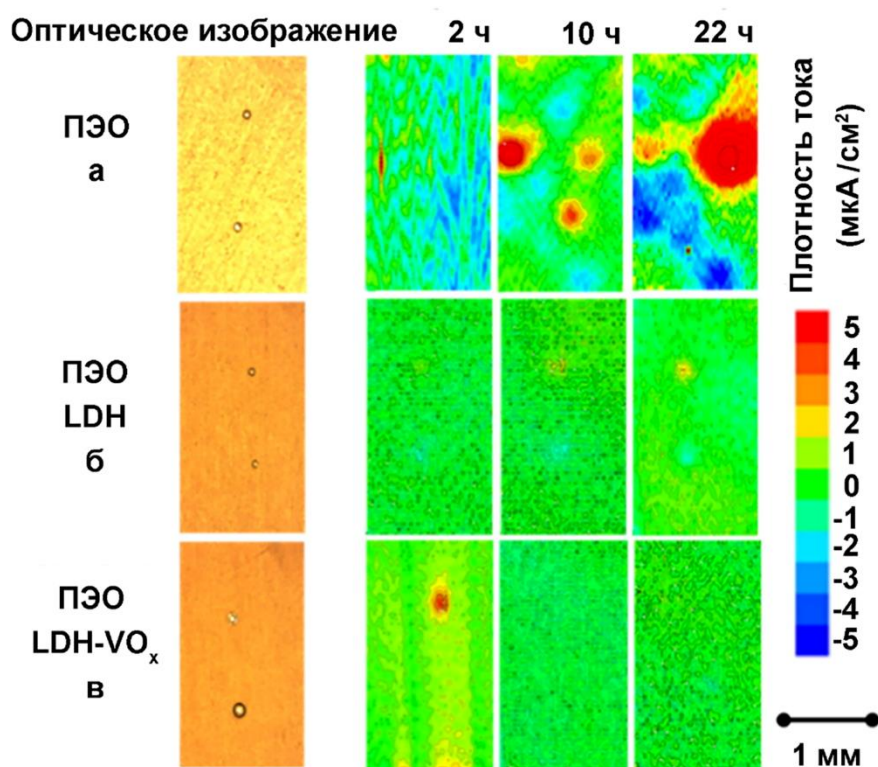


Рисунок 1.30 – Оптические изображения, полученные перед выдержкой в 0,05 М растворе NaCl, и карты SVET после 2 ч, 10 ч и 22 ч выдержки для образцов из сплава AA2024 с различными покрытиями: ПЭО (а), ПЭО LDH (б), ПЭО LDH-VO<sub>x</sub> (в). LDH-VO<sub>x</sub> – двойной гидроксидный слой, обработанный ванадатом натрия. Результаты представлены для образцов, на поверхности которых предварительно были сделаны дефекты [246]

Таким образом, для формирования коррозионностойких многофункциональных покрытий на алюминиевых сплавах, перспективных для транспортных и космических отраслей промышленности, необходимо изучение локальных электрохимических процессов, протекающих на поверхности обрабатываемых материалов, включая сварные соединения.

## 1.7 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Обобщение результатов анализа мировой научной литературы демонстрирует четко выраженную тенденцию увеличения интереса к изучению механизма коррозионных процессов, протекающих на гетерогенных по составу и структуре объектах, а также исследованию коррозионного поведения сплавов с защитными покрытиями, формируемыми различными способами. Вместе с тем литературные данные не обнаруживают практически значимых результатов в этой области.

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

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

На основании анализа теоретических и экспериментальных литературных данных можно сделать вывод о неизученности механизма физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность материалов, во взаимосвязи с их

морфологической структурой и гетерогенностью на микроуровне. Представления об этом необходимы для направленного формирования многофункциональных покрытий, расширяющих область практического применения изделий из магниевых и алюминиевых сплавов. Для ликвидации информационного пробела и развития представлений в этой области знаний следует:

- установить стадийность коррозионных процессов, протекающих на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах, с использованием комплекса электрохимических методов;

- установить взаимосвязь локальных коррозионных процессов материалов с их составом, морфологическими особенностями и гетерогенностью;

- установить особенности процессов пассивации/депассивации материалов в коррозионно-активных средах, включая простые хлоридсодержащие растворы и жидкости, имитирующие плазму крови человека;

- систематизировать полученные экспериментальные данные, провести анализ коррозионной стойкости исследуемых материалов для определения необходимого уровня защиты формируемых покрытий, в зависимости от условий их эксплуатации;

- разработать способы формирования композиционных многофункциональных покрытий с использованием метода плазменного электролитического оксидирования в сочетании с импрегнированием поверхностного слоя ингибитором коррозии и полимером; установить их защитные свойства; изучить взаимосвязь морфологических, структурных особенностей, гетерогенности по составу полученных покрытий на микро- и мезоуровне с их электрохимической активностью в агрессивных средах.

Цель предлагаемой работы определяется научной и практической значимостью исследований, направленных на расширение теоретических представлений о коррозионных процессах в гетерогенных системах, создание надежной антикоррозионной защиты, продвижение функциональных материалов нового поколения в такие сферы, как авиастроение, ракетно-космическая техника, автомобилестроение, имплантационная хирургия.

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

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика исследуемых материалов. Подготовка образцов

В качестве образцов в данной работе использованы деформируемые магниевые сплавы МА8 (система Mg–Mn–Ce, ГОСТ 14957-76) и ВМД10 (система Mg–Zn–Zr–Y, ГОСТ 56031-2014); пластины чистого магния (99,8 %), полученные по аддитивной технологии; сплав алюминия 1579 (система Al–Mg–Sc [317]) со сварным соединением. Состав используемых сплавов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Концентрация элементов (масс. %) в составе сплавов МА8, ВМД10, 1579

Элемент	МА8	ВМД10	1579
Y	–	6,80–7,40	–
Mn	1,5–2,5	–	0,30
Cd	–	0,75	–
Zr	–	0,40–0,45	0,13
Ce	0,15–0,35	–	–
Zn	0,3	0,80	0,62
Si	0,1	0,04	0,51
Al	0,1	0,04	90,95
Cr	–	–	0,17
Cu	0,05	0,03	0,14
Fe	0,05	0,06	0,15
Sc	–	–	0,13
Ni	0,007	0,005	0,10
Be	0,002	0,002	–
Ti	–	–	0,02
Mg	96,50–97,70	90,40–91,10	6,78

*Примечание.* Состав исследуемых образцов установлен с использованием оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-MF Plus, Shimadzu, Япония).

Для стандартизации поверхности все образцы были предварительно механически отшлифованы наждачной бумагой с уменьшением зернистости абразивного материала (SiC) до 15 мкм и последующей полировкой на притирочных пленках из оксида

алюминия (Thorlabs Inc., США) с размером зерна до 3 мкм. В качестве смазывающего вещества на этапе полировки использован этанол. После полировки образцы были промыты деионизированной водой, обезжирены этанолом и высушены на воздухе.

## 2.2 Пластины магния, изготовленные по аддитивной технологии

### 2.2.1 Порошок магния

Для получения образцов чистого магния по аддитивной технологии в качестве исходного материала использован порошок магния марки МПФ-4 (ГОСТ 6001-79), его спецификация приведена в таблице 2.2. Частицы имели неправильную форму (рисунок 2.1а) и размер в пределах 8–160 мкм, при этом большая часть порошка представлена частицами 56–80 мкм.

Таблица 2.2 – Гранулометрический, химический состав и насыпная плотность порошка магния

Гранулометрический состав		Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Химический состав, масс. %			
Размер, мкм	Массовая доля, %		H <sub>2</sub> O	Fe	Cl	Mg
> 160	< 0,3	0,45–0,49	0,05–0,1	0,02–0,05	0,003–0,005	Остальное
100–160	5–10					
80–100	18–48					
56–80	25–50					
> 56	12–28					

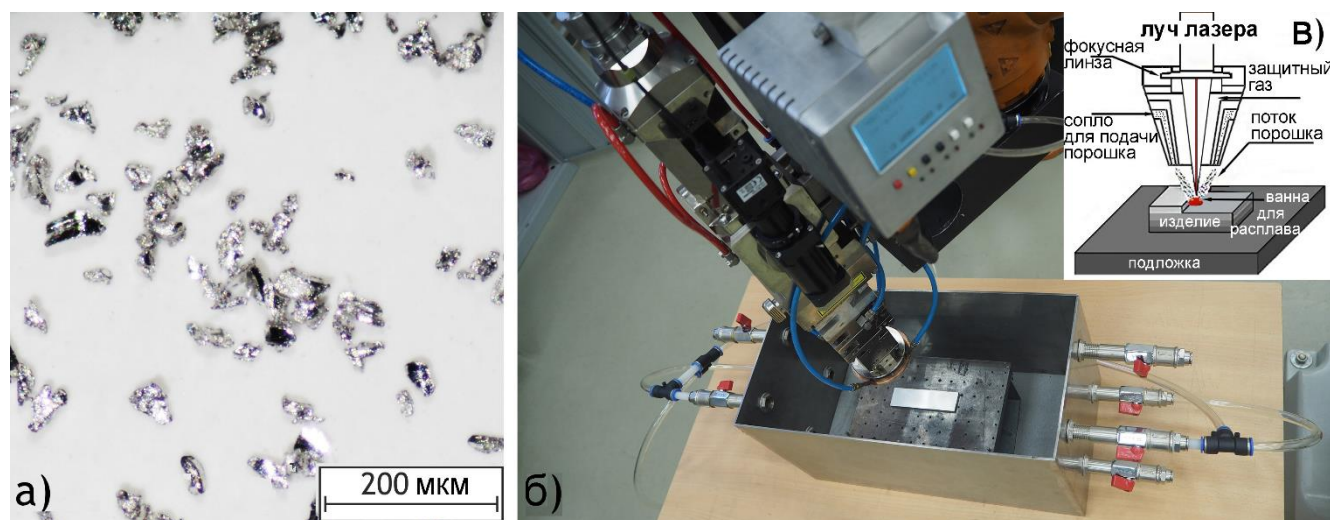


Рисунок 2.1 – Изображения частиц магниевого порошка МПФ-4 (а) и экспериментальной установки для лазерной порошковой наплавки (б) с традиционной схемой реализации DLD-процесса (в)

### 2.2.2 Лазерная порошковая наплавка, подготовка образцов для исследований

Для формирования магниевых образцов применили один из вариантов аддитивной технологии – метод лазерной порошковой наплавки (DLD). Образцы были получены в Центре лазерных технологий Института автоматки и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Метод реализован на установке в составе волоконного лазера LS-1-K в комплекте с оптической головкой IPGP FLW–D50V, промышленного робота KUKA KR–30 HA с поворотной-наклонной позиционером KUKA DKP–400 и системой подачи технологических газов в зону наплавки (рисунок 2.1б). Стандартная схема DLD-процесса представлена на рисунке 2.1в, параметры формирования образца – в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры формирования DLD-образца

Мощность лазерного излучения, Вт	Шаг перемещения лазерного луча, мм	Скорость движения лазерного луча, мм/с	Параметры защитного газа (аргона)		Параметры подачи смеси порошка и газа (гелия)	
			Давление, МПа	Расход, л/мин	Давление, МПа	Расход, л/мин
250 (первые 5 слоев)	0,5	5	0,4	5	0,4	2
230 (последующие 20 слоев)						

Для стабильного протекания процесса формирования образца использовали защитную герметичную камеру из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона (Ar – 99,993 %; ГОСТ 10157-79). Процесс послойного лазерного сплавления магниевых порошков проводили в изолированной камере (рисунок 2.1б), предназначенной для работы с огнеопасными и легко воспламеняющимися материалами и обеспечивающей создание контролируемой защитной газовой среды. Робототехника и лазерное оборудование имели необходимое программное обеспечение для управления процессом сплавления порошка. Для получения образцов использовали газопорошковую смесь из магниевых порошков и гелия, как носителя материала для подачи его к месту наплавки. Поэтапное формирование осуществляли с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм в защитной среде аргона и гелия. Газопорошковую смесь подавали в ванну для



расплава из двух сопел модуля подачи. Через два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – аргон. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния MA20 (масс. %: 0,04 Mn; 0,05 Si; 0,005 Ni; 0,04 Fe; 0,03 Cu; 0,02 Al; 1,25 Zn; 0,20 Ce; 0,10 Zr; 0,002 Be; остальное – Mg). Образцы формировали за 25 проходов при скорости движения лазерного луча 5 мм/с с шагом 0,5 мм. Первые 5 слоев были изготовлены при мощности лазерного излучения 250 Вт, остальные 20 – при 230 Вт (таблица 2.3).

В результате DLD были получены образцы магния размерами 30 × 15 × 6 мм.

### 2.3 Формирование сварного соединения

Сварное соединение было получено во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов с помощью сварки вольфрамовым электродом в инертном газе (атмосфера аргона) (tungsten inert gas welding, TIG) двух пластин из алюминиевого сплава 1579 толщиной 2 мм [151]. 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 находилась в диапазоне 55–75 °С, сила тока составляла 170 А. Сварка проводилась в соответствии с ГОСТ 14806-80. Оценка качества сварного шва проведена в соответствии с ISO 15614-2: 2005 [318].

### 2.4 Изготовление поперечных шлифов

Поперечные шлифы образцов были изготовлены двумя способами.

1. Травление аргоном ( $\text{Ar}^+$ ) с использованием системы Pion+™ Precision Cross-Section System Model 693 (Gatan Inc., США). Величина энергии луча ионной пушки при травлении составила 4 кэВ, длительность травления – 1 ч. Специальное лезвие из стали было использовано в качестве экрана, ограничивающего зону травления.

2. Шлифовка и полировка на установке Tegamin-25 (Struers, Дания). Пластины образцов были закреплены с помощью акриловой смолы ViaFix или эпоксидной смолы SpeciFix. После предварительной обработки поверхности наждачной бумагой с уменьшением абразива из SiC до 15 мкм образец шлифовали на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм, а затем полировали

последовательно на дисках MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм алмазных суспензий соответственно. DP-Lubricant brown применяли в качестве охлаждающей и смазочной жидкости для шлифовки и полировки. После завершения процесса полировки образцы промывали деионизированной водой, обезжировали этанолом и высушивали на воздухе. Все расходные материалы для шлифовки и полировки произведены компанией Struers (Дания).

## 2.5 Используемые коррозионные среды

Образцы, представленные в данной работе, были исследованы в различных средах: в 0,5 М (3 %), 0,05 М (0,3 %), 0,3 мМ (0,002 %) растворах NaCl; в 0,14 М (0,83 %) растворе NaCl (концентрация ионов натрия и хлорид-ионов соответствует концентрации  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в плазме крови человека [165]) (применялись реактивы марок х.ч., о.с.ч); в среде MEM (порошок № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США) [319,320] с добавлением 2,2 г/л  $\text{NaHCO}_3$  [321] (состав MEM представлен в таблице 2.4).

Таблица 2.4 – Состав коррозионной среды / электролита MEM

Компоненты	Концентрация, мг/л
Аминокислоты	
L-Аргинин гидрохлорид (L-Arginine-HCl)	126,64
L-Цистеин дигидрохлорид (L-Cystine-2HCl)	31,0
L-Глутамин (L-Glutamine)	292,0
L-Гистидин гидрохлорид моногидрат (L-Histidine HCl-H <sub>2</sub> O)	42,0
L-Изолейцин (L-Isoleucine)	52,0
L-Лейцин (L-Leucine)	52,0
L-Лизин гидрохлорид (L-Lysine-HCl)	72,5
L-Метионин (L-Methionine)	15,0
L-Фенилаланин (L-Phenylalanine)	32,0
L-Треонин (L-Threonine)	48,0
L-Триптофан (L-Tryptophan)	10,0

L-Тирозин динатриевая соль (L-Tyrosine disodium salt)	52,0
L-Валин (L-Valine)	46,0
<b>Витамины</b>	
Холина хлорид	1,0
Кальция D-пантотенат	1,0
Фолиевая кислота	1,0
Мио-инозитол (i-Inositol)	2,0
Никотинамид	1,0
Пиридоксина гидрохлорид (Pyridoxal HCl)	1,0
Рибофлавин	0,1
Тиамина гидрохлорид (Thiamine HCl)	1,0
<b>Неорганические соли</b>	
Хлорид кальция (CaCl <sub>2</sub> )	200,0
Сульфат магния (MgSO <sub>4</sub> )	97,67
Хлорид калия (KCl)	400,0
Гидрокарбонат натрия (NaHCO <sub>3</sub> )	2200,0
Хлорид натрия (NaCl)	6800,0
Дигидрофосфат натрия дигидрат (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	140,0
<b>Остальные компоненты</b>	
D-глюкоза (Декстроза)	1000,0
Феноловый красный	10,0

## **2.6 Методы формирования покрытий**

### **2.6.1 Формирование базовых покрытий методом плазменного электролитического оксидирования**

Плазменное электролитическое оксидирование проводилось с помощью реверсивного тиристорного источника тока [87,93], обеспечивающего подачу на обрабатываемый образец поляризующих импульсов длительностью 3,3 и 10 мс. Для контроля электрических параметров использовалась автоматизированная система управления, подключенная к персональному компьютеру с соответствующим

программным обеспечением. Базовое покрытие формировали методом ПЭО в различных водных растворах, при соблюдении определенных условий. Состав и концентрации растворов подбирали на основе анализа литературных данных [322–324] и результатов собственных экспериментов [87,131,152,194].

Раствор, содержащий ортосиликат и фторид натрия (силикатно-фторидный, СФ-электролит):  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15 г/л, и  $\text{NaF}$ , 5 г/л, использовали для формирования покрытий на поверхности магниевых сплавов. Плазменную электролитическую обработку сплавов проводили в течение 10 мин с использованием биполярного режима поляризации, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [87,325]. Анодная составляющая поддерживалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки напряжения 0,40–0,45 В/с, при этом плотность тока составляла 0,5–1,0 А/см<sup>2</sup>. Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при –30 В. Продолжительность периодов анодной и катодной поляризации была одинаковой – 0,02 с. Отношение длительности анодных и катодных импульсов было равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО.

Раствор, содержащий глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ-электролит):  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P})\text{Ca}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25 г/л;  $\text{NaF}$ , 5 г/л;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 8 г/л, использовали для формирования покрытий на поверхности чистого DLD-магния и магниевых сплавов. Оксидирование в электролите проводили с использованием импульсного биполярного режима ПЭО [10,194]. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при 380–420 В, катодная – в гальванодинамическом режиме, при котором ток изменялся от 11 до 6 А со скоростью развертки 0,045 А/с. Время оксидирования 110 с. Частота поляризующего сигнала 100 Гц (длительность импульса 10 мс, пауз нет). Отношение длительности анодного и катодного импульсов равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО.

Раствор, содержащий полугидрат тартрата калия и фторид натрия:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , 20 г/л и  $\text{NaF}$  0,6 г/л – использовали для формирования ПЭО-покрытия на алюминиевом сплаве (включая его сварное соединение). Оксидирование проводили в монополярном гальваностатическом режиме ПЭО при плотности тока 0,9 А/см<sup>2</sup>.

Коэффициент заполнения был равен 100 %. Частота поляризующего сигнала составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, без пауз). Длительность ПЭО-процесса была равна 150 с. Амплитудные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО.

Устройство Smart Chiller H150-3000 (LabTech Inc., Hopkinton, MA, USA) было использовано для контроля и поддержания температуры электролита (15 °С) во время процесса оксидирования.

### **2.6.2 Формирование композиционного полимерсодержащего покрытия**

Для получения композиционного полимерсодержащего покрытия в [24] была предложена последующая обработка ПЭО-слоя с помощью суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Forum<sup>®</sup>, Россия), с целью повышения защитных свойств и гидрофобности, а также уменьшения пористости покрытия, что позволяет снизить интенсивность протекания коррозионных процессов. УПТФЭ получен в процессе термического разрушения фторопластовых отходов методом термоградиентного синтеза в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Композиционное покрытие формировали нанесением полимера на ПЭО-слой двумя способами.

1. Погружение (dip-coating method) образца (вертикальное расположение) в 15 % суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой. Неионогенное поверхностно-активное вещество (ОП-10, 8 г/л) добавляли в суспензию для увеличения смачиваемости частиц УПТФЭ и стабилизации суспензии. Наиболее однородный слой получался при плавном погружении, выдержке в суспензии не более 10–15 с и плавном извлечении. После нанесения слой предварительно высушивали на воздухе при 25 °С в течение 20 мин. Операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 1–5 раз, в зависимости от химической природы обрабатываемого материала и функционального назначения формируемого покрытия [87,108].

2. Электрофоретическое осаждение (EPD) УПТФЭ из водной суспензии, содержащей частицы УПТФЭ в концентрации 30 г/л, смачивающий агент (ОП-10, 1 г/л) и анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ, додецилсульфат натрия, 0,5 г/л).

АПВ добавляли для придания заряда частицам. EPD проводили в потенциостатическом режиме при 200 В в течение 25 с [326].

Финальной стадией формирования композиционного полимерсодержащего покрытия методом окунания и EPD была термическая обработка образцов при 315–350 °С в течение 10–15 мин. После термообработки образец с полимерсодержащим покрытием охлаждали в естественных условиях до 25 °С.

### **2.6.3 Формирование самозалечивающегося (самовосстанавливающегося) покрытия**

Процесс создания самовосстанавливающегося защитного покрытия включал две стадии. На первой стадии формировали ПЭО-покрытие на поверхности магниевых сплавов в базовых СФ- и ГФ-электролитах по методике, описанной в пункте 2.6.1.

Вторая стадия заключалась в импрегнации полученного на образцах ПЭО-покрытия ингибитором коррозии 8-оксихинолином (8HQ),  $C_9H_7NO$ . Раствор 8HQ готовили посредством растворения 8HQ и гидроксида натрия, NaOH, в деионизированной воде при 90 °С при постоянном перемешивании ( $350 \pm 100$ ) об/мин. Исследованиями [87,106] установлено, что наибольшее количество 8HQ (около 3 г/л) растворяется при pH 12,0–12,5 (1,25 г/л). Образцы погружали в полученный раствор 8HQ и выдерживали в течение 100–120 мин при температуре 25 °С. Затем образцы подвергали термической обработке при температуре 140–150 °С в течение 10–20 мин.

### **2.6.4 Формирование композиционного полимерсодержащего покрытия, включающего ингибитор коррозии**

Для самозалечивающихся покрытий после введения ингибитора коррозии в покрытие поры ПЭО-слоя запечатывали полимером. Было получено два вида полимерсодержащих покрытий. Первый сформирован с использованием 15 масс. % суспензии УПТФЭ в изопропанолу методом погружения, представленным выше (раздел 2.6.2). Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270 °С. Затем образцы охлаждали до 25 °С. В данной работе использовали однократную (1х) и трехкратную (3х) обработку. Вторым видом покрытия получали также методом погружения с применением 6 % раствора поливинлиденфторида (ПВДФ) (MTI Corporation, США) в N-

метил-2-пирролидоне ( $C_5H_9NO$ ). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 °С в течение 120 мин и охлаждали до 25 °С.

## 2.7 Методы исследования материалов и покрытий

### 2.7.1 Традиционные методы изучения электрохимических свойств

Электрохимическая активность образцов была изучена с использованием методов потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с помощью электрохимической системы 12558WB («Solartron Analytical», Великобритания), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1255B под управлением персонального компьютера. Часть исследований была проведена с помощью измерительного комплекса VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, USA). Электрохимические испытания проводили в растворах в трехэлектродной ячейке K0235 Flat Cell («PAR», США) при комнатной температуре. Во всех экспериментах площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с раствором, была равна 1 см<sup>2</sup>. Все электрохимические параметры были рассчитаны на данную площадь. В качестве электродов сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (НКЭ) Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 В) и хлоридсеребряный электрод K0265 Ag/AgCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,201 В). В качестве противоиэлектрода использовали платиновую сетку. Перед началом электрохимических тестов (EIS, PDP) образцы выдерживали в используемом растворе в течение 15–120 мин для стабилизации потенциала электрода при фиксации изменения значений потенциала во времени.

Испытания методом PDP проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации материала в различных растворах. Измерения выполняли при скорости развертки 1 мВ/с (для магния и его сплавов) и 0,167 мВ/с (для сплава алюминия, включая сварное соединение на его основе) в соответствии со стандартом ASTM G5-14 [327–329]. Образцы поляризовали в анодном направлении. Более подробная информация представлена в соответствующих главах.

Метод Левенберга–Марквардта (LEV) использовался для моделирования полученных экспериментальных данных (зависимости изменения плотности тока  $I$

относительно значения потенциала  $E$ ). Моделирование проводили в диапазоне от  $E_C - 250$  мВ до  $E_C + 100$  мВ ( $E_C$  – коррозионный потенциал) согласно уравнению:

$$I = I_c (10^{(E-E_C)/\beta_a} + 10^{-(E-E_C)/\beta_c}). \quad (2.1)$$

Метод LEV позволяет рассчитать точные значения плотности тока коррозии ( $I_c$ ), потенциала коррозии ( $E_C$ ), а также углы наклона катодного,  $\beta_c$ , и анодного,  $\beta_a$ , участков поляризационной кривой [87,330,331]. Значения поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) были определены в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне  $E_C \pm 20$  мВ, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала, по уравнению:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (2.2)$$

при скорости развертки 0,167 мВ/с, как рекомендовано в [332,333].

Информацию об изменении барьерных свойств, а также о процессах, проходящих на границе раздела покрытие/подложка, получали с помощью метода EIS. Для записи спектров EIS использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Спектры были записаны при потенциале свободной коррозии (ОСР), который регистрировали в течение начальной выдержки образца (15–120 мин) в растворе для достижения равновесия. Последнее значение ОСР удерживали потенциостатически для измерений методом EIS. Спектры записывались в диапазоне частот от 1 МГц до 0,01 Гц при логарифмической развертке 7–10 точек на декаду.

В отдельном эксперименте методом ОСР (измерение электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода) было записано изменение значения потенциала разомкнутой цепи в течение длительной выдержки образца в электролите.

Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение CorrWare/Zplot (Scribner Associates, США), VersaSTUDIO (PAR). Данные PDP, EIS и ОСР обработаны с использованием программного обеспечения CorrView/ZView (Scribner Associates, США). Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов. Погрешность для расчетных значений основных параметров ( $CPE$  и  $R$ ) эквивалентных электрических схем (ЭЭС) не превышала 5%. ЭЭС были использованы для моделирования экспериментальных данных импедансных спектров.



### 2.7.2 Локальные сканирующие методы изучения электрохимических свойств

Для изучения коррозионной активности образцов с помощью локальных сканирующих методов (SVET и SIET) в различных коррозионных средах была использована установка Scanning Electrochemical Workstation M370 «PAR» (USA) (рисунок 2.2) и электрохимическая система SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (USA) (рисунок 2.3).



Рисунок 2.2 – Электрохимическая станция Scanning Electrochemical Workstation M370, «PAR» (USA) [334]

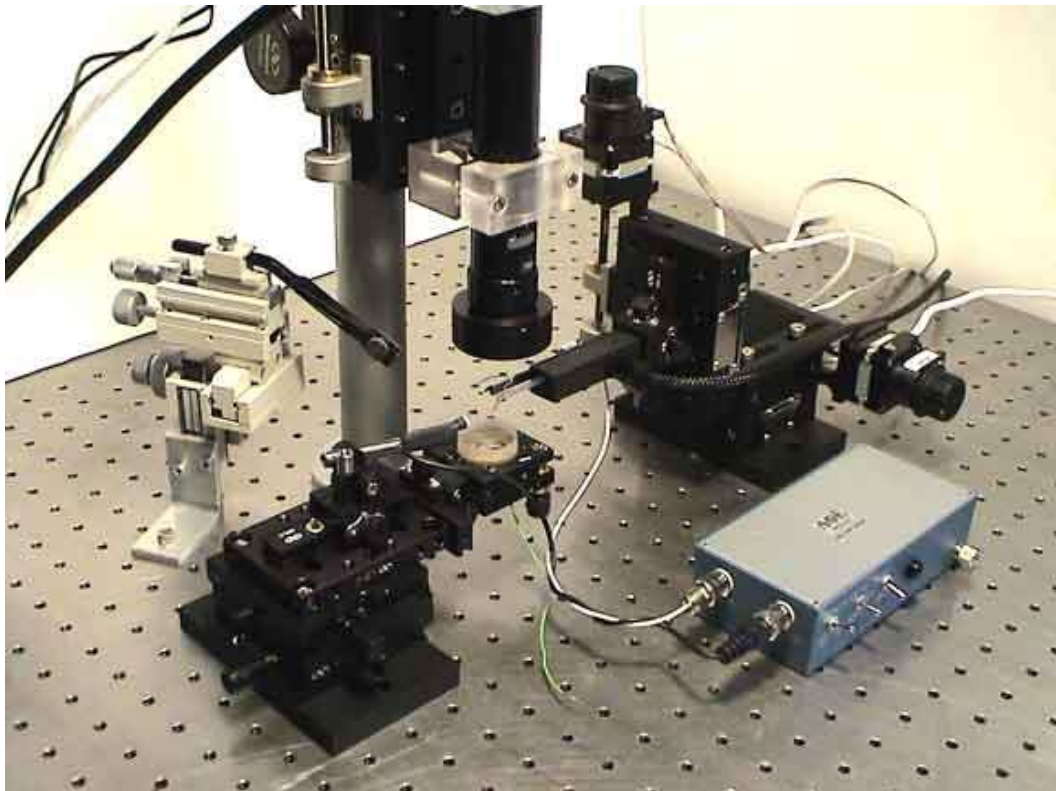


Рисунок 2.3 – Сканирующая электрохимическая система SVET/SIET, «Applicable Electronics» (USA) [335]

### 2.7.2.1 Измерения методом SVET

Для установления коррозионного поведения исследуемого образца на микроуровне использовали две электрохимические станции: M370 производство «Princeton Applied Research» (рисунок 2.2) и SVET/SIET производство «Applicable Electronics» (рисунок 2.3).

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

Исследование проводили при катодной поляризации: сила тока между рабочим электродом (исследуемым образцом) и противоэлектродом (платиновая проволока) составляла 1 мкА. Для определения градиента потенциала использовали сканирующий зонд, расположенный на вибрирующей платформе. SVET-зонд представляет собой тонкий платиновый наконечник, покрытый платиновой чернью (рисунок 2.4). Сканирование проходило на расстоянии зонда над поверхностью образца равном  $(100 \pm 5)$  мкм. Частота и амплитуда колебаний зонда составили 80 Гц и 30 мкм соответственно. Электродом сравнения служил твердотельный хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,222 В).



Рисунок 2.4 – Сканирующий вибрирующий зонд, используемый в электрохимической станции M370

Локальная плотность тока может быть рассчитана по данным SVET-эксперимента с использованием уравнения (2.3) [336]:

$$I = -\sigma \Delta\varphi / A, \quad (2.3)$$

где  $I$  – плотность тока в  $A/m^2$ ,  $\sigma$  – удельная проводимость раствора электролита (См/м),  $\Delta\varphi$  – разность потенциалов в крайних точках колебания SVET-зонда (В),  $A$  – амплитуда колебания зонда (м).

Для изучения развития локального процесса коррозии и получения информации о распределении плотности тока на поверхности исследуемых образцов использовали электрохимическую систему SVET/SIET «Applicable Electronics».

В качестве зонда SVET использовался изолированный Pt–Ir-электрод (Microprobe Inc.). Наконечник зонда покрывали платиновой чернью в платинирующем растворе хлорида платины (18 мл деонизированной  $H_2O$ ; 0,2 мл 1 % раствора ацетата свинца –  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ; 2,0 мл 10 % раствор гексахлорплатиновой кислоты –  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) в соответствии с методикой, разработанной Applicable Electronics Inc. [337]. Измерения распределения плотности тока на поверхности сплава МА8 методом SVET проводили с помощью вибрирующего зонда, размещенного на расстоянии  $(100 \pm 5)$  мкм над образцом (5 % ошибка [134,190,338] обусловлена минимальным шагом движения электродов (около 700 нм) и размером сферического кончика зонда, который расположен под углом к поверхности). Данное расстояние (100 мкм) было выбрано для достижения максимального отношения сигнал/шум [190]. Частота вибрации зонда составляла 99 Гц (ось Z) и 160 Гц (ось X), а пиковые значения амплитуды колебаний – 16 мкм (ось Z) и 17 мкм (ось X). Диаметр наконечника зонда был равен 15 мкм.

Метод SVET регистрировал данные, полученные при вибрации зонда относительно вертикальной (Z) и горизонтальной (X) оси, вертикальная и горизонтальная составляющие колебаний соответственно. В данной работе для расчетов и картирования значений плотности тока использовали только Z-компоненту тока, так как анализ X-компоненты не считался первостепенным для достижения целей этой работы. Этот подход использовался для обработки экспериментальных данных в соответствии с существующей практикой изучения таких объектов [140,190,288,289,339].

Перед экспериментом систему SVET калибровали в используемых растворах с учетом состава среды и удельного сопротивления в соответствии с методикой, представленной в работе [337].

Во время проведения экспериментов концентрацию растворов поддерживали постоянной для предотвращения испарения среды и обеспечения стабильной проводимости раствора, необходимой для получения достоверных SVET-данных.

### **2.7.2.2 Измерения методом SIET, квазиодновременные испытания SVET/SIET**

Микропотенциометрические измерения проводили в двухэлектродной ячейке при потенциале разомкнутой цепи. Потенциометрическая ячейка состоит из электрода сравнения (Ag/AgCl/0,1 М KCl и 0,01 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), обеспечивающего измерение потенциала, обусловленного изменением концентрации ионов в растворе, и ионоселективного микроэлектрода, установленного на платформе, обеспечивающей его заданное перемещение в пространстве и точное позиционирование над образцом, с использованием трехмерной компьютеризированной системы шаговых двигателей. Образец, в свою очередь, был закреплен на подвижной в плоскости X–Y-платформе. Над образцом располагалась видеокамера с длиннофокусным объективом, обеспечивающим 400-кратное увеличение. Измеренный в потенциометрической ячейке сигнал, проходящий через усилитель, оцифровывали для получения значения разности потенциалов.

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

Кончик капилляра был заполнен pH-селективной мембраной на основе ионофоров. В данной работе использовали мембраны двух разных составов: 1) 0,5 масс. % поливинилхлорида, 9,9 масс. % водородного ионофора I – тридодециламина, 88,9 масс. % 2-нитрофенилоктилового эфира и 0,7 масс. % тетракис

(4-хлорфенил) бората калия – для изучения коррозии магния и его сплавов [134,188,340]; 2) 6 масс. % 4-нонадецилпиридина, 1 масс. % тетраakis (4-хлорфенил) бората калия и 93 % масс. % 2-нитрофенилоктилового эфира – для изучения коррозии сплавов алюминия и сварных соединений на их основе [134,340] (все реагенты продукции Selectophore, Fluka). Оптический микроскоп и два 3D-микроманипулятора использовали для заполнения кончика капилляра ионоселективной мембраной. Длина колонки мембраны составляла 60–70 мкм. Ионоселективная мембрана отделяла исследуемый раствор от стандартного – буферного раствора сравнения (0,01 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0,1 М  $\text{KCl}$ ), заполняющего остальное пространство капилляра, в которое помещен внутренний хлоридсеребряный электрод (рисунок 2.5).

Во время SIET-измерений ионоселективный микроэлектрод размещали на расстоянии ( $40 \pm 5$ ) мкм выше образца. Расстояние от поверхности до SVET-зонда и SIET-микроэлектрода было неодинаковым из-за их различной чувствительности [341]. Ранее было установлено, что наилучшие значения локального pH могут быть измерены при расстоянии не выше 50 мкм [201]. Растворы с фиксированными значениями pH ( $\text{NaCl}$ , MEM), в которых проходило сканирование образца, были использованы для калибровки pH-селективных микроэлектродов в соответствии с уравнением Нернста. Полученные микроэлектроды обладали стабильным и воспроизводимым потенциалом в диапазоне pH 5,0–12,5 (для магния и его сплавов) [122,340]; 2,0–10,6 (для сплавов алюминия) [122,340].

Для проведения квазиодновременных SVET/SIET измерений [341] была использована сдвоенная платформа для размещения микроэлектродов. Измерения методами SVET/SIET проводили с использованием программного обеспечения LV-4 (ScienceWares, США). Микроэлектроды SVET и SIET располагались на расстоянии друг от друга 55 мкм – 30 мкм – 60 мкм в плоскостях X–Y–Z соответственно. SIET-зонд был расположен на 50 мкм впереди SVET-зонда для предотвращения возможного повреждения стеклянного микроэлектрода во время вибрации.

Для локальных электрохимических измерений исследуемую область образцов ограничивали либо пчелиным воском (Sigma-Aldrich, США), либо акриловой смолой ViaFix, поверхность далее полировали с использованием алмазной суспензии с размером зерна 3 и 1 мкм. Образцы были исследованы методами SVET/SIET в режиме

свободной коррозии. Детали проведения локальных электрохимических испытаний методами SVET/SIET показаны на рисунке 2.5.

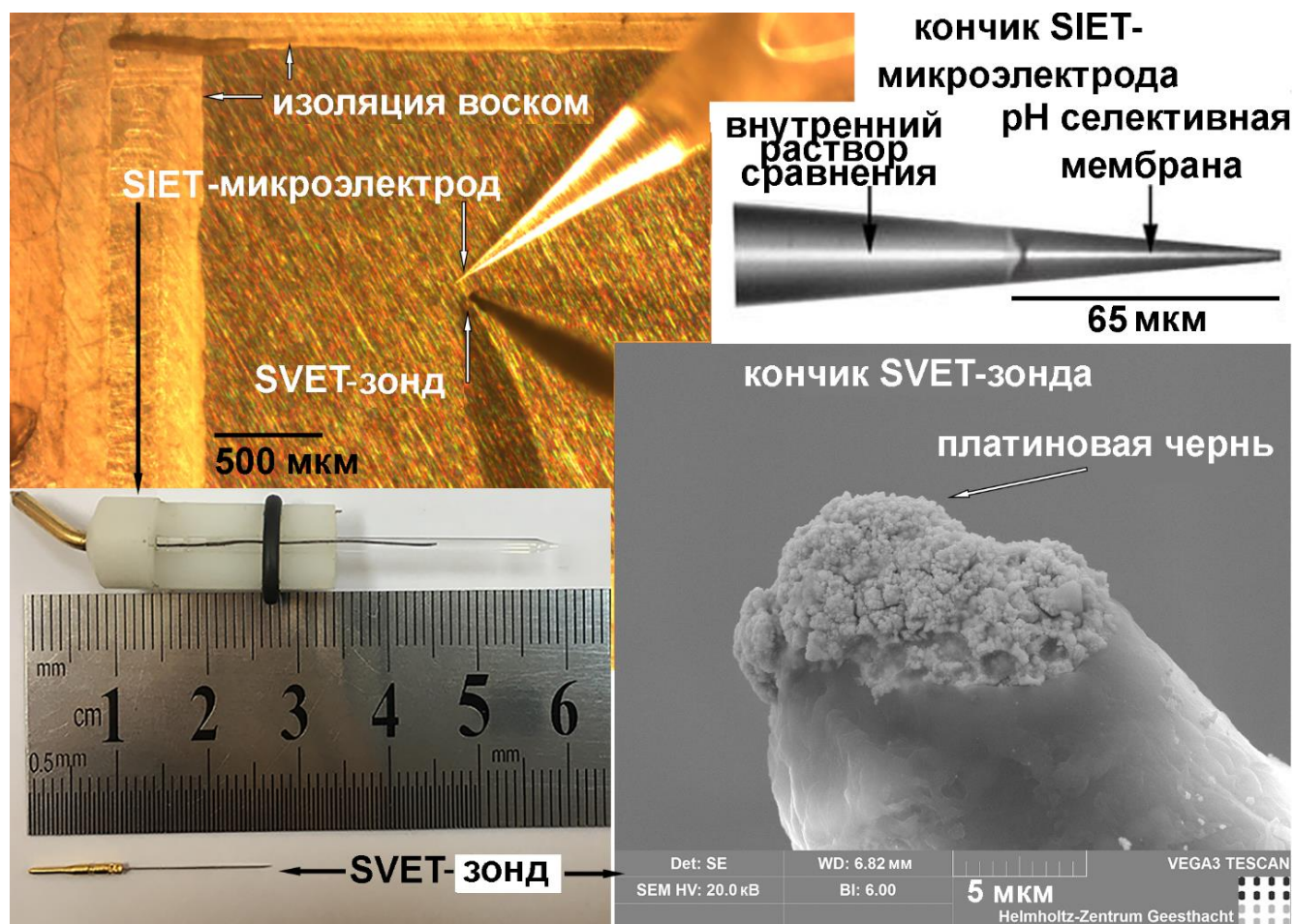


Рисунок 2.5 – Оптическое изображение SVET-зонда и SIET-микроэлектрода, СЭМ-изображение SVET-зонда, схема SIET-микроэлектрода и фотография изолированной поверхности образца с электродами перед испытаниями методами SVET/SIET

В ходе измерений SVET/SIET pH в объеме раствора фиксировали с помощью pH-метра Sentron-SI с pH-электродом MiniFET (каталожный № 9202-010). Дрейф потенциала был скорректирован на основе объемного pH. Дополнительно для корреляции полученных экспериментальных данных с уравнением Нернста с целью учета возможного дрейфа потенциала, калибровка SIET-микроэлектрода была проведена до и после измерений (в пределах одного сканирования) [196]. Квазиодновременные измерения SVET/SIET [106,341,342] были выполнены на образцах в клетке Фарадея, чтобы избежать влияния внешних электромагнитных помех. SVET/SIET-тесты были дважды проведены на аналогичных образцах для подтверждения воспроизводимости полученных результатов.

Эффективным методом представления большого количества данных по распределению ионного тока (SVET-карты), полученных методом SVET, является расчет общего анодного и катодного токов или суммы данных токов с последующим графическим отображением изменений величин данных параметров в зависимости от длительности эксперимента [134,288]. Этот метод обработки экспериментальных данных был впервые предложен в работах [343,344] и в настоящее время применяется многими научными группами [125,134,151,152,288,345].

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

Отдельно были рассчитаны значения общего анодного ( $I_{\text{анод}}$ ) и катодного ( $I_{\text{катод}}$ ) тока (протекающего в результате электрохимических реакций) путем интегрирования измеренной локальной плотности ионного тока ( $i_z$ , где  $z$  обозначает ось вибрации зонда) по всей сканируемой площади согласно уравнениям (2.4) и (2.5).

$$I_{\text{анод}} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} [i_z(x; y) > 0] dx dy, \quad (2.4)$$

$$I_{\text{катод}} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} [i_z(x; y) < 0] dx dy, \quad (2.5)$$

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

На основе SVET-измерений построена диаграмма эволюции во времени пиковых значений плотности анодного тока ( $i_{a,\max}$ ) и плотности катодного тока ( $i_{c,\max}$ ) для оценки интенсивности электрохимических процессов в различных средах (MEM и 0,83 % растворе NaCl).

В работе также представлены графики максимального и минимального значения локального pH и  $\Delta\text{pH}$  (максимальная разница значений pH в анодной и катодной областях) как функции от времени выдержки в агрессивной среде.

### 2.7.3 Методы анализа коррозионной устойчивости

#### 2.7.3.1 Гравиметрический метод определения скорости коррозии

Для установления скорости коррозионной деградации ( $P_w$ ) образца сплава магния использовался гравиметрический метод, основанный на определении скорости потери массы материала на единицу площади образца,  $\Delta W$  ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{день}^{-1}$ ), при выдержке в агрессивной среде в течение определенного времени. Потерю массы материала в результате коррозии определяли весовым методом после удаления продуктов коррозии травлением образца в растворе 200 г/л  $\text{CrO}_3$  + 10 г/л  $\text{AgNO}_3$ . Образцы после травления взвешивали на аналитических весах AUW120D (Shimadzu, Киото, Япония).

Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали в соответствии с формулой (2.6), представленной в работах [45,87,131,244,346]:

$$P_w = 3,65 \cdot \Delta W / p, \quad (2.6)$$

где  $p$  – плотность исследуемого материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ . Для магния  $p = 1,74 \text{ г}/\text{см}^3$ , таким образом, формула (2.6) упрощается:

$$P_w = 2,1 \cdot \Delta W. \quad (2.7)$$

В работе приведены графики изменения  $P_w$  во времени выдержки образцов в агрессивной среде.

#### 2.7.3.2 Определение скорости коррозии методом волюмометрии

Для оценки коррозионной деградации сплавов магния образцы помещали в емкость с коррозионной средой и измеряли объем выделившегося водорода с помощью бюретки. При этом использовали либо установку универсального коррозиметра (бюретка в сочетании с воронкой и мензуркой), либо эвдиометр (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия), который исключает контакт исследуемого раствора с  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  из воздуха.

Поскольку при коррозии одного моля магния (24,31 г) выделяется один моль водорода (22,4 л при 0 °С; 24,5 л при 25 °С), то нормированная на единицу площади скорость выделения водорода при коррозионной деградации магния и его сплавов,  $V_H$  ( $\text{мл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{день}^{-1}$ ), связана со скоростью потери массы материала,  $\Delta W$  ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{день}^{-1}$ ), следующей формулой [41,45,87,244,247,330,331,346–351]:



$$\Delta W = 0,992 \cdot V_H. \quad (2.8)$$

Таким образом, при подстановке уравнения (2.8) в уравнение (2.7) скорость коррозии (при 25 °С), установленная волюмометрическим методом ( $P_H$ ), будет определяться согласно формуле (2.9):

$$P_H = 2,088 \cdot V_H. \quad (2.9)$$

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

В работе приведены графики изменения во времени объема выделившегося в процессе коррозии водорода, нормированного на площадь образца, а также данные по эволюции параметра  $P_H$  (мм/год) в результате формирования защитного слоя на поверхности материала.

### 2.7.3.3 Климатические испытания в камере соляного тумана

Камера соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK) (рисунок 2.6) была использована для проведения климатических испытаний сплава магния с различными поверхностными слоями.



Рисунок 2.6 – Камера соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK)

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

## **2.7.4 Определение механических свойств**

### **2.7.4.1 Динамическая ультрамикротвердометрия**

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

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

Индентор для определения микротвердости сварного шва из сплава алюминия 1579 представлял собой усеченную трехгранную алмазную пирамиду 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) (*НМ*) и твердость индентирования (по

восстановленному отпечатку, Indentation Hardness,  $H_{IT}$ ) определяли на основании нагрузочно-разгрузочных кривых, полученных в результате индентирования.

$HM$  и  $H_{IT}$  рассчитывали с использованием уравнений (2.10) и (2.11) соответственно [352].

$$HM = F_{MAX}/A_S, \quad (2.10)$$

где  $F_{MAX}$  – приложенная максимальная нагрузка,  $A_S$  – площадь контакта при  $F_{MAX}$ , равная  $A_S = 26,43 \cdot D^2$ ,  $D$  – глубина проникновения индентора при  $F_{MAX}$ .

$$H_{IT} = F_{MAX}/A_P, \quad (2.11)$$

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 процесса разгрузки).

Механические, упругопластические свойства образца DLD-магния (микротвердости, модуля упругости – модуль Юнга) изучали путем вдавливания алмазного индентора (пирамида Виккерса – правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине  $136^\circ$  между противоположными гранями) в исследуемый материал. Нагрузка на индентор составляла 300 мН. Модуль Юнга определяли по методу Оливера–Фарра [353].

#### 2.7.4.2 Метод скретч-тестирования

Метод scratch test был использован для изучения адгезионных свойств поверхностных слоев и для формирования искусственного дефекта с помощью прибора Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария). Испытания проводили с использованием алмазного конусного индентора Роквелла с углом  $120^\circ$  и сферическим закруглением с радиусом 200 мкм при вершине.

#### 2.7.4.3 Трибологические испытания

Трибологические испытания были реализованы на трибометре TRB-S-DE (CSM Instruments, Швейцария) для установления таких параметров, как коэффициент трения, износ, время истирания поверхностных слоев магниевых сплавов различной степени обработки. Скорость вращения была равна 10 мм/с, диаметр контртела (корундового шарика) – 10 мм. Испытания проходили по схеме «шарик–диск» в режиме сухого трения

при комнатной температуре. Профиль трека износа защитных слоев определяли с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания).

## **2.7.5 Методы исследования морфологии, химического состава и микроструктуры материала**

### **2.7.5.1 Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для характеристики поверхностных слоев, включая фазы продуктов коррозии, образующихся на поверхности материала, и защитные покрытия, сформированные различными методами. РФА образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием источника  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, при напряжении и токе генератора 40 кВ и 40 мА соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили при фокусировке по геометрии Брегга–Брентано в диапазоне  $2\theta = 5^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Детальная характеристика фазового состава поверхностных слоев образцов получена с использованием дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при  $\text{CuK}\beta$ -излучении, напряжении и токе генератора 42 кВ и 140 мА соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне  $2\theta = 4^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Эксперименты были выполнены на трех образцах для оценки достоверности результатов.

### **2.7.5.2 Определение топографии поверхности, метод бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии (OSP)**

Топография поверхности полученных покрытий исследована с помощью бесконтактного лазерного сканирующего профилометра (OSP, optical surface profiler). Использовалась электрохимическая рабочая станция М370 (Princeton Applied Research, США) с устройством OSP370. Данные анализировали с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.45. При проведении исследования луч лазера (650 нм) направляется на поверхность материала, с помощью сенсора-детектора отраженный свет улавливается, и определяется пройденное лучом расстояние. На основе полученных данных формировали изображение рельефа исследуемой области, определяли параметры шероховатости.

### 2.7.5.3 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия, энергодисперсионный анализ

Микроструктуру поверхности и поперечного сечения исследуемых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии для установления изменений морфологии материала в результате воздействия агрессивной среды и формирования продуктов коррозии, а также для сравнения уровня деградации образцов с базовым ПЭО-слоем и композиционными полимерсодержащими покрытиями. СЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 10–20 кВ с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с помощью детектора вторичных (secondary electrons, SE) и обратно-рассеянных электронов (back-scattering electrons, BSE). Элементный анализ и распределение элементов в поверхностных слоях образцов изучены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), с использованием приставки микроанализатора с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). СЭМ-ЭДС-измерения контролировали с применением программного обеспечения AZtec 3.0 SP2 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

Морфологию и химический состав деградированной поверхности образца с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET теста в MEM изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN, Vega3 SB, Чешская Республика), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. СЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 10 кВ с помощью SE-детектора.

СЭМ-ЭДС-анализ использовали для изучения микроструктуры сварного шва и фазового состава с помощью Zeiss EVO 40. Детальный анализ микроструктуры выполнен с помощью Hitachi S5500 (Hitachi High Technologies Corporation, Токио, Япония). СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения образца с ПЭО-покрытием, сформированным на сплаве Al 1579, получены с использованием SIGMA HD (Carl Zeiss Group, Германия). Для получения СЭМ-изображений использовали детекторы SE2 и BSE, при ускоряющем напряжении 10–20 кВ.

Для уменьшения искажения изображения, связанного с накоплением заряда, на образец напыляли хром или золото. При анализе ЭДС-спектров пики хрома и золота не учитывались.

Область сварного шва, а также поверхность и поперечные шлифы образца DLD-магния исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа отраженного света Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия).

Для оценки размера зерен  $\alpha$ -матрицы и доли вторичных фаз в различных частях сварного шва, определения пористости DLD-Mg изображения обрабатывали с использованием программного обеспечения ImageJ 1.48v (National Institutes of Health, Бетесда, Мэриленд, США).

#### **2.7.5.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния**

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) была использована для изучения состава поверхностных слоев и продуктов коррозии, сформированных после выдержки материала в коррозионной среде. Спектры комбинационного рассеяния и изображения поверхности получены с использованием конфокального микрорамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Ульм, Германия) и обработаны с помощью программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры комбинационного рассеяния записаны на площади  $250 \times 250$  мкм в интервале от 300 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ , с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для получения изображения поверхности образца использовали объектив  $10\times$  (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия) с числовой апертурой 0,25 и рабочим расстоянием 9,3 мм. Полученная карта данных содержала  $250 \times 250$  спектров комбинационного рассеяния. Время интегрирования, использованное для получения спектра, было равно 0,5 с. В данной работе представлен усредненный по исследуемой области поверхности спектр комбинационного рассеяния. Вычитание фона, коррекция базовой линии и моделирование пиков для полученных спектров выполнены с помощью программного обеспечения Origin.

### ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ: КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Область использования сплавов магния ограничивается их высокой электрохимической активностью [21,154]. Известным научным подходом к созданию защиты деталей от коррозионной деградации Mg сплавов является создание на их поверхности барьерного слоя, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке. Вместе с тем эффективного способа решения указанной проблемы пока не разработано. С целью повышения эффективности использования обрабатываемых материалов ведутся работы, направленные на установление механизма и кинетики процесса коррозии в различных условиях [354]. Решение данной задачи имеет первостепенное значение для разработки способов формирования защитных антикоррозионных покрытий на сплавах магния. Локальные сканирующие электрохимические методы становятся главным источником, предоставляющим необходимую информацию. Современная приборная база позволяет проводить исследования электрохимической активности материала на микроуровне с выявлением механизма коррозии. Установлено [131], что коррозионные процессы, протекающие на границе электрод/электролит, гетерогенны, что обусловлено составом и микроструктурой поверхности исследуемых систем. Тем не менее в научной литературе не часто встречаются работы, использующие локальные сканирующие электрохимические методы для изучения коррозионных процессов.

В настоящей главе представлены и обобщены экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов конструкционных магниевых сплавов, относящихся к двум системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10) [355]. Специфика результатов данного исследования заключается в установлении кинетики и механизма процесса коррозии, протекающего на поверхности магниевых сплавов, локальными сканирующими электрохимическими методами в сочетании с традиционными методами оценки поведения материала в агрессивной среде.

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

#### 3.1.1 Коррозионная активность сплава системы Mg–Mn–Ce

Для установления влияния гетерогенности состава сплава на его коррозионные свойства пластина из сплава магния МА8 (система Mg–Mn–Ce) была запрессована в эпоксидную смолу. Исследуемая площадь поверхности составляла  $6,0 \times 1,4$  мм. В качестве коррозионно-активной среды использовали 0,3 мМ раствор NaCl ( $\sigma = 150$  мкСм/см). Сканирование области осуществлялось в течение 76 ч при катодной поляризации образца (1 мкА) с использованием установки М370, «PAR» (USA), согласно методике, представленной в разделе 2.7.2.1.

Активация коррозионного процесса сплава МА8 в растворе NaCl начинается спустя 4 ч выдержки (рисунок 3.1а), на что указывает эволюция гетерогенного распределения локального потенциала, представленная изменением интенсивности цветовых комбинаций на SVET-карте. После 16 ч процесс коррозии интенсифицируется, неоднородность распределения потенциала по поверхности сплава МА8 усиливается и приобретает более выраженный характер (рисунок 3.1б). Наблюдается локализация катодных областей – красных зон на поверхности с более высоким значением потенциала. Увеличение времени выдержки сплава до 32–37 ч усиливает локализацию катодных зон (рисунок 3.1 в, г). Дальнейшая выдержка образца в агрессивной хлоридсодержащей среде приводит к сужению площади анодной зоны (синий цвет с меньшим значением потенциала на рисунке 3.1) (рисунок 3.1 д, е). Выдержка образца в течение 49–60 ч указывает на процессы частичной пассивации сплава магния за счет образования пленки MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>. Тем не менее распределение потенциала по поверхности указывает на то, что анодная область, непосредственно прилегающая к катодным участкам, по-прежнему является активной.

Формирование и эволюция во времени размера и формы областей электрохимической гетерогенности, а также перемещение данных участков по поверхности вызвано наличием в сплаве легирующих добавок и образующихся в микроструктуре сплава интерметаллических включений и вторичных фаз, обладающих более высоким потенциалом по отношению к чистому магнию. В частности, коррозионное поведение исследуемого сплава МА8 обусловлено влиянием церия,



легирующего элемента, и примесей (Fe, Cu, Ni, таблица 2.1). Установлено, что легирование церием приводит к формированию таких интерметаллидных фаз, как  $Mg_9Ce$  [131,356] и  $Mg_{12}Ce$  [357]. Ce также находится в растворенном состоянии в  $\alpha$ -матрице магния. Присутствие железа в качестве примеси увеличивает скорость коррозии магниевых сплавов по сравнению с чистым магнием [358,359]. Добавление Mn в качестве легирующего элемента разработчиками сплава направлено на снижение электрохимической активности материала за счет связывания примесей Fe, Ni, Co в интерметаллиды и уменьшения их высокого катодного потенциала и, соответственно, снижения их влияния на скорость коррозии. Например, марганец образует такие фазы с железом, как  $\alpha$ -Fe (Mn),  $\beta$ -Mn (Fe), которые препятствуют деполяризации микроскопических катодов (примесей) [360].

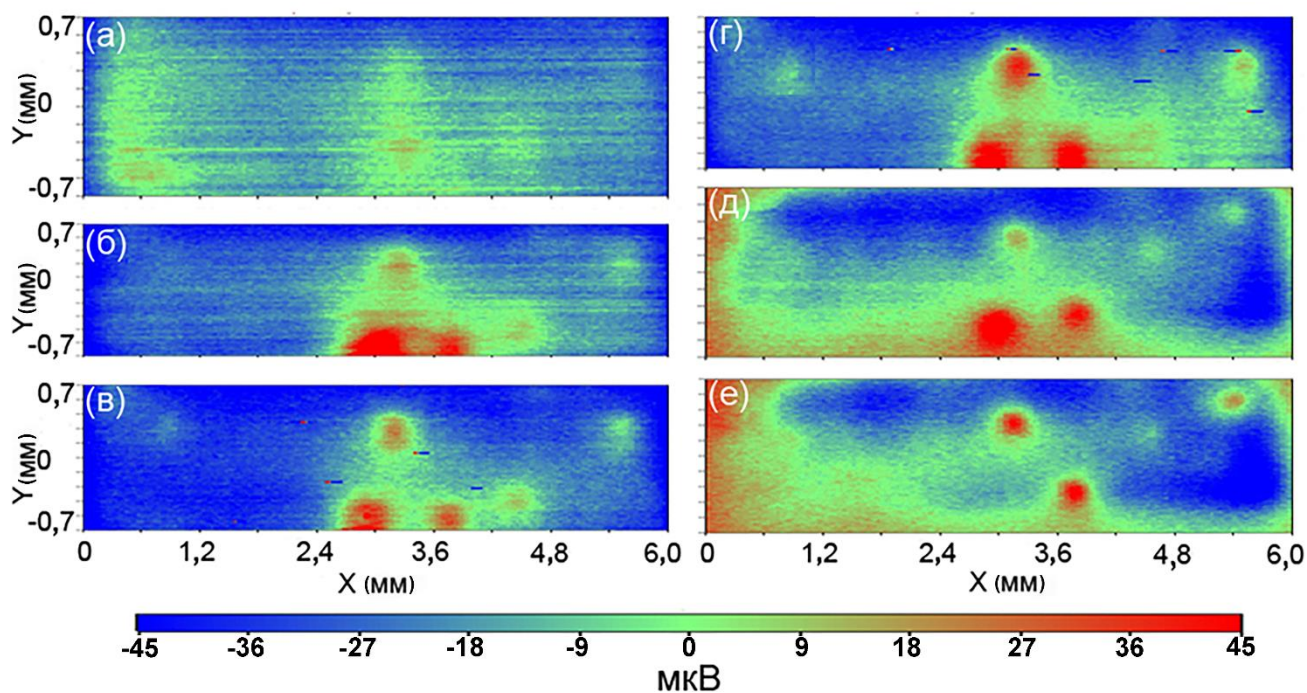


Рисунок 3.1 – SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния МА8, в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: а – 4 ч, б – 16, в – 32, г – 37, д – 49, е – 60 ч

Таким образом, гетерогенность состава магниевых сплавов обуславливает неоднородность распределения потенциала по поверхности материала, возникновение локальных гальванопар, ответственных за высокую коррозионную активность (так как фазы и интерметаллические включения обладают отличным друг от друга, а также от матрицы  $\alpha$ -магния электродным потенциалом). В процессе интенсификации на анодных

областях сплава магния электрохимических реакций, обуславливающих его коррозионную деградацию, и пассивации катодных областей за счет образования поверхностной пленки наблюдается динамическое перераспределение градиента потенциала по поверхности материала с увеличением его времени пребывания в агрессивной среде [49,131,247].

Результаты исследования по распределению потенциала на поверхности образца согласно методу SVET коррелируют с данными оптической микроскопии (рисунок 3.2). Анодные участки сплава подвергаются интенсивному электрохимическому растворению при длительном контакте с агрессивной средой, и, следовательно, уровень их поверхности понижается относительно первоначального (уровень эпоксидной смолы). Стоит отметить, что площадь анодных зон, где происходит коррозионный процесс, превышает площадь катодных областей. Уровень поверхности катодных участков практически не изменяется в ходе эксперимента (рисунок 3.2).

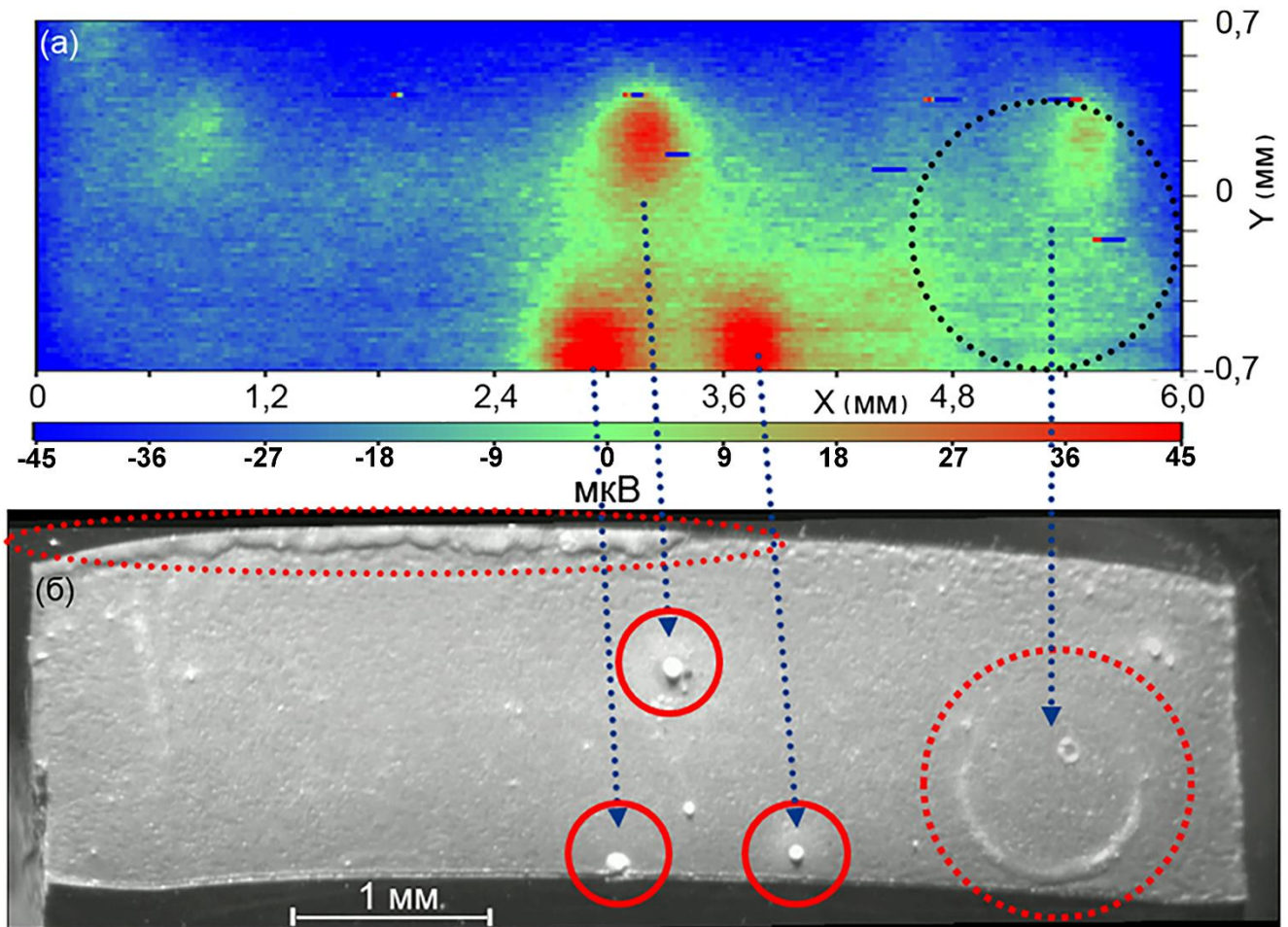


Рисунок 3.2 – Корреляция экспериментальных данных, полученных с помощью метода SVET (а) и оптической микроскопии (б)

Анализ экспериментальных данных указывает на высокую электрохимическую активность и, как следствие, интенсивную коррозионную деградацию сплава магния МА8 в агрессивной среде с низкой концентрацией NaCl (0,3 мМ). Полученные результаты свидетельствуют о гетерогенном характере коррозионного процесса на сплаве магния МА8. Схожие результаты были получены для других сплавов магния системы Mg–Mn–Ce: МА8пч, МА17 [355].

### 3.1.2 Коррозионная активность сплава системы Mg–Zn–Zr–Y

Исследуемая площадь поверхности пластины из сплава магния ВМД10 (система Mg–Zn–Zr–Y) была равна  $8,0 \times 4,2$  мм. Коррозионно-активной средой служил 0,3 мМ раствор NaCl. Мониторинг коррозионного процесса осуществляли в течение 76 ч при катодной поляризации образца (1 мкА) с помощью установки М370, «PAR» (USA), согласно методике, представленной в разделе 2.7.2.1.

Методом SVET была зарегистрирована активация процесса коррозии на поверхности сплава магния ВМД10 сразу после начала эксперимента, о чем свидетельствует неоднородное распределение цвета на рисунке 3.3а. Анализ экспериментальных данных показывает, что коррозионное поведение, кинетика развития коррозионного процесса и специфика распределения анодно-катодных областей на сплаве ВМД10 отличаются от таковых на сплаве МА8. После 8 ч испытаний (рисунок 3.3б) картина распределения потенциала становится более локализованной. Методом SVET зафиксировано образование анодных зон (на рисунке обозначены синим цветом). Остальная площадь (красный цвет) менее подвержена воздействию коррозионной среды. При выдержке образца в период с 15 до 22 ч наблюдается перемещение локальных анодных зон (рисунок 3.3 в, г), что связано с коррозией  $\alpha$ -фазы магния.

Установлено, что для магниевых сплавов, относящихся к системам Mg–Zn–Zr–Y (ВМД10-1) и Mg–Zn–Zr (МА14 и МА20), характерно образование следующих устойчивых фаз: MgZr, ZrZn<sub>2</sub>, Zr<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>, Zr<sub>4</sub>Zn, Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>RE (RE – редкоземельный элемент) [131,356]. Различные значения электродного потенциала данных фаз и  $\alpha$ -фазы магния ( $\alpha$ -Mg) обуславливают гетерогенный характер развития процесса коррозии сплава. Так, потенциал Т-фазы (Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>RE) на 100 мВ превышает потенциал прилегающей к ней матрицы магния, а разность потенциалов между фазой Zr<sub>4</sub>Zn и  $\alpha$ -Mg составляет 180 мВ [44]. Таким образом, присутствующие в сплаве ВМД10 фазы Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>Y и Zr<sub>4</sub>Zn

(рисунок 3.4) выступают локальными катодами в процессе коррозии, образуя характерные микрогальванопары с  $\alpha$ -матрицей магния.

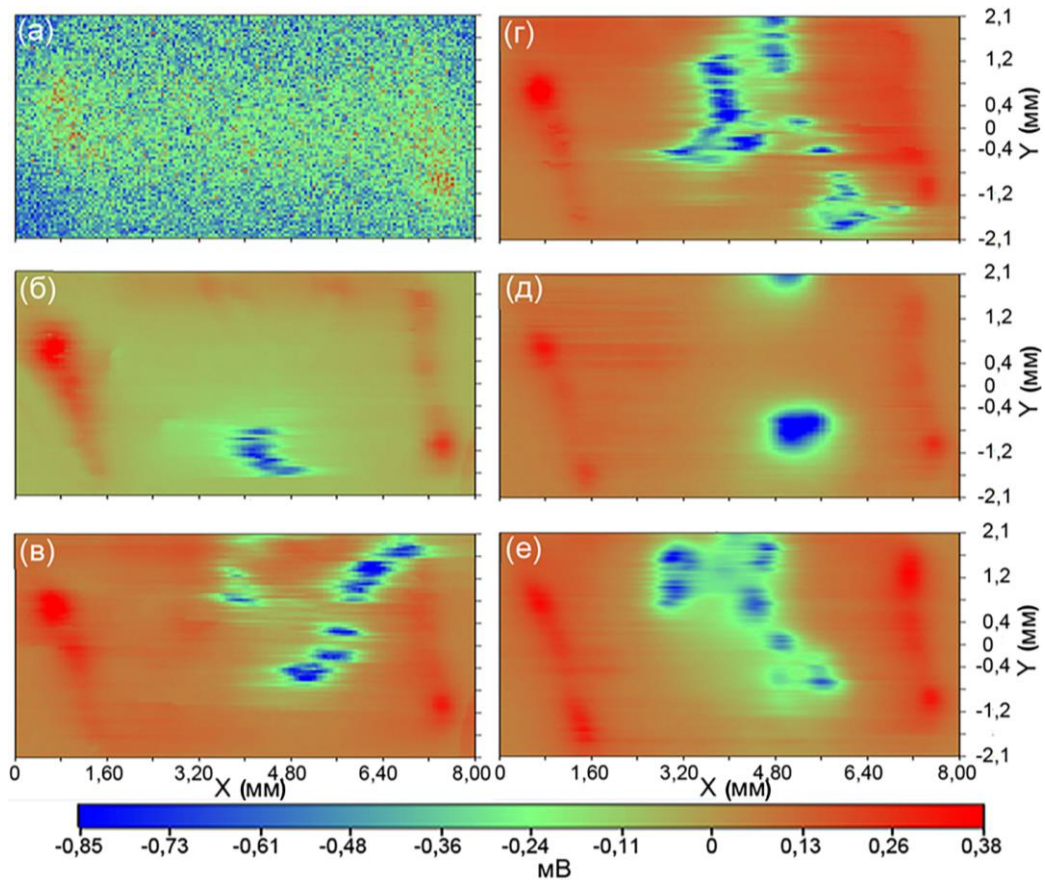


Рисунок 3.3 – SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния ВМД10, в процессе выдержки образца в 0,3 мМ растворе NaCl в течение: а – 1 ч, б – 8, в – 15, г – 22, д – 44, е – 73 ч

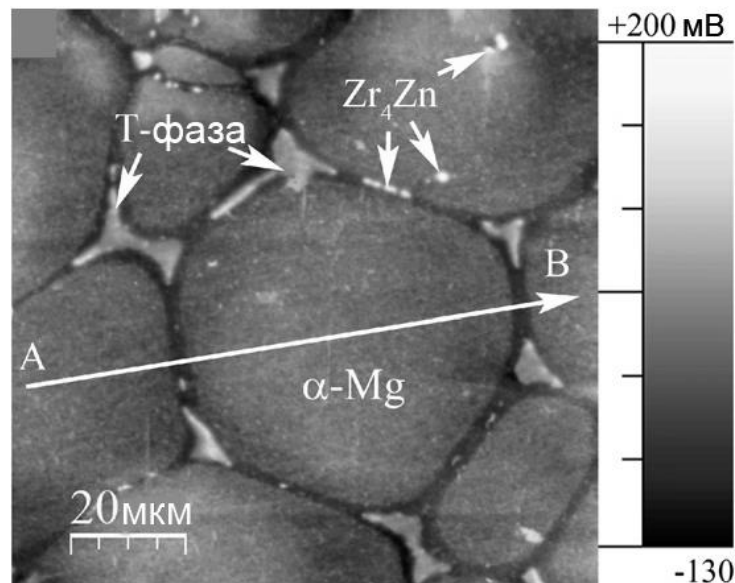


Рисунок 3.4 – Распределение потенциала по поверхности сплава магния ZE41, установленное методом силовой микроскопии сканирующего зонда Кельвина [44]

После выдержки образца в агрессивной среде в течение 44 ч SVET-карта распределения потенциала указывает на формирование локальной анодной зоны (рисунок 3.3д), над которой было зафиксировано интенсивное выделение водорода. Данный процесс обусловлен отрицательным дифференц-эффектом, являющимся одной из особенностей коррозии магниевых сплавов [22,45,361–363]. Отрицательный дифференц-эффект проявляется интенсификацией скорости выделения водорода над анодным участком поверхности, что приводит к ускорению деградации магниевого сплава при анодной поляризации.

Анализ распределения потенциала по линии профиля (АБ), проведенной по поверхности сплава ВМД10, обнаруживает существенную разницу между значениями потенциала анодной зоны и матрицей магния, она составляет  $-900$  мкВ (рисунок 3.5). SVET-карта, полученная через 73 ч выдержки образца (рисунок 3.3е), свидетельствует об изменении положения анодных зон в процессе коррозии, а также о снижении интенсивности деградации образца. При этом распределение катодных областей на поверхности сплава остается постоянным в течение всего периода выдержки образца в хлоридсодержащей среде [49,131].

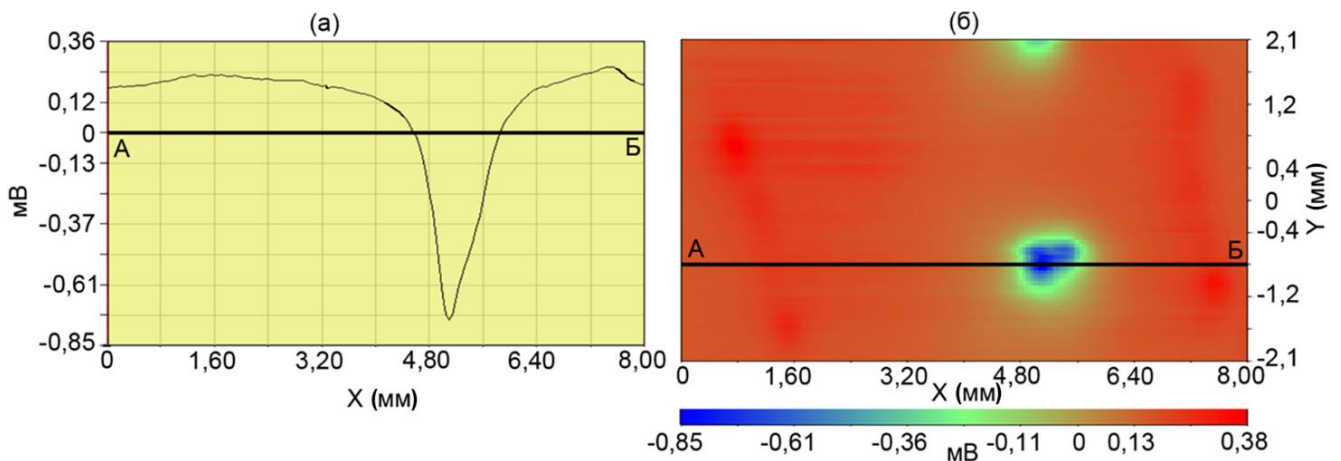


Рисунок 3.5 – Распределение потенциала, отражающее анодную область на сплаве Mg ВМД10:  
а – падение потенциала на линии скана АБ, б – синяя зона на SVET-карте

Анализ разницы пиковых значений локальных потенциалов катодных и анодных участков образцов ( $\Delta E$ ) указывает на лучшую коррозионную стойкость сплава МА8 в агрессивной среде по сравнению со сплавом ВМД10. Величина  $\Delta E$  для сплава МА8 в 13 раз меньше соответствующего значения для сплава ВМД10 (90 мкВ против 1230 мкВ). Полученные результаты согласуются с меньшим значением локальной плотности тока в

анодной зоне для сплава МА8 ( $0,0225 \text{ A/m}^2$  против  $0,425 \text{ A/m}^2$  для сплава ВМД10), рассчитанным по значениям анодного потенциала в области локального минимума ( $-0,045 \text{ мВ}$  для МА8 и  $-0,85 \text{ мВ}$  для ВМД10) согласно уравнению (2.3) [131].

На основании полученных SVET-данных можно заключить, что коррозионный процесс на поверхности сплава ВМД10 протекает по границе катодных фаз (например, Т-фаза,  $\text{Zr}_4\text{Zn}$ ) с интенсификацией активности локальных анодных областей, что вызывает более серьезную деградацию данного материала в сравнении со сплавом МА8. Вероятность формирования областей с различной электрохимической активностью обусловлена распределением вышеупомянутых фаз в объеме сплава, а также значением их потенциалов коррозии. Распределение фаз зависит от процесса изготовления сплава, в технологический цикл которого может входить термическая обработка. Данная операция за счет уменьшения размера зерна способствует устойчивости материала в коррозионной среде, повышая коррозионное сопротивление поверхности материала, т.е. области, в наибольшей степени подверженной коррозионной деградации. Тем не менее полученные результаты заставляют сделать вывод, что термическое воздействие не является надежной защитой сплава магния от интенсивного процесса его растворения.

Аналогично сплаву МА8, в данном случае наблюдается полное согласование данных, полученных с помощью метода SVET и оптической микроскопии (рисунок 3.6). Анодные участки четко коррелируют с дефектами, питтингами, образованными на поверхности сплава.

Близкий состав сплавов магния ZE41 и ВМД10 дает возможность предположить сходство в развитии процесса микрогальванической коррозии данных материалов в агрессивной среде. Предполагаемый механизм коррозии сплава Mg ZE41 (масс. %: 4,2 Zn; 0,7 Zr; 1,3 RE; остальное – Mg) представлен на рисунке 3.7 [44]. Этот механизм учитывает формирование на поверхности  $\alpha$ -матрицы сплава слоя  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в результате анодного растворения магния и катодного образования ионов  $\text{OH}^-$ . Гетерогенность данной пленки обусловлена наличием микровключений и вторичных фаз в структуре сплава (рисунок 3.7а).

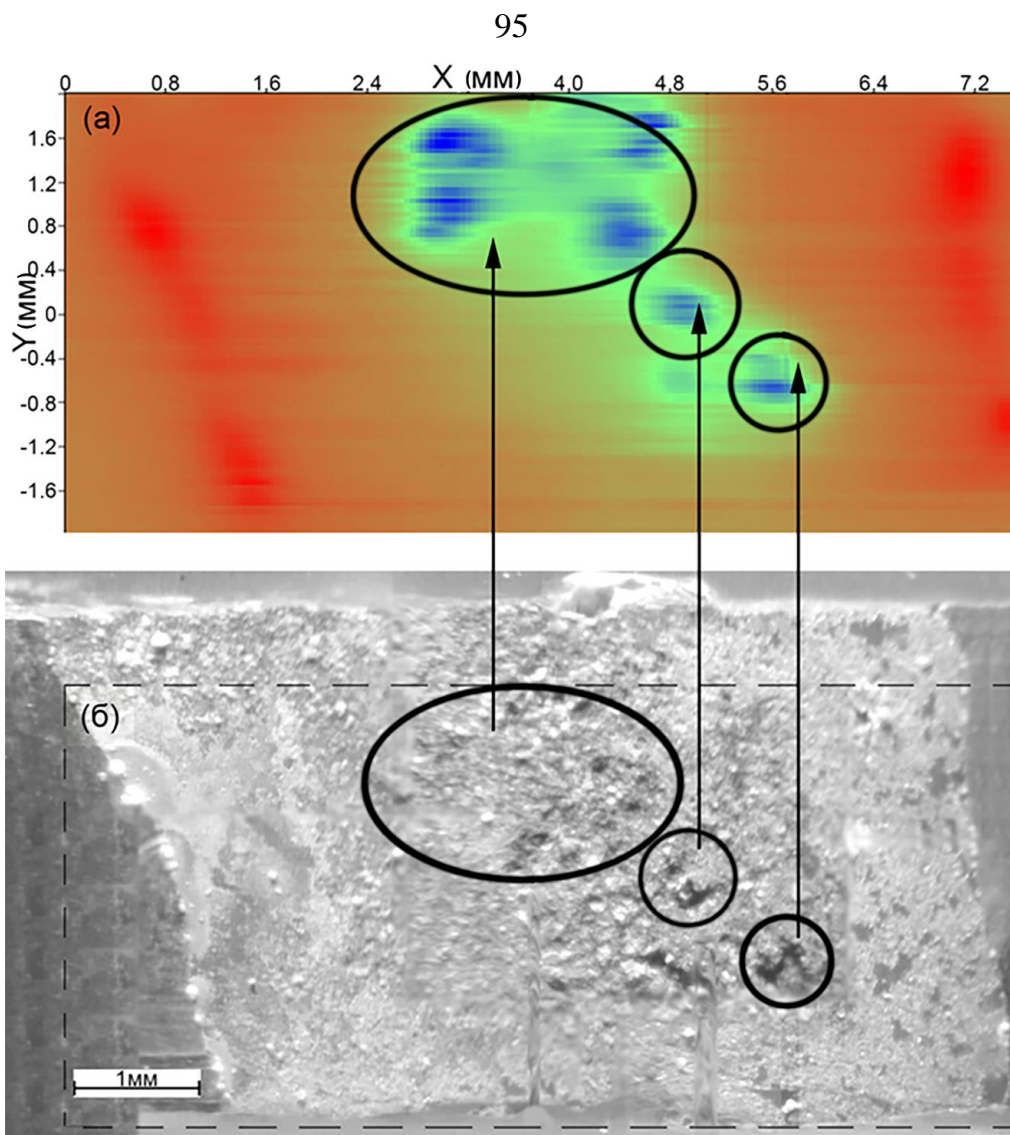


Рисунок 3.6 – Сопоставление экспериментальных результатов, полученных с использованием метода SVET (а) и оптической микроскопии (б) на сплаве магния ВМД10

На поверхности вторичных фаз происходит выход  $\text{OH}^-$ -ионов за счет протекания катодной реакции, приводящей к локальному подщелачиванию (росту рН), что интенсифицирует формирование пленки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (рисунок 3.7б). Активация коррозионного процесса реализуется на анодных областях сплава и преимущественно протекает по границе зерна. Таким образом, процесс деградации материала ускоряется за счет катодной активности Г-фазы.

Дальнейший этап развития процесса коррозии включает интенсивное растворение  $\alpha$ -матрицы сплава за счет наличия в структуре материала включений интерметаллидов, например  $\text{Zr}_4\text{Zn}$ . Данные катодные области ускоряют процесс деградации сплава за счет его растворения и формирования большого количества продуктов коррозии, которые можно зафиксировать после непродолжительной выдержки образца.

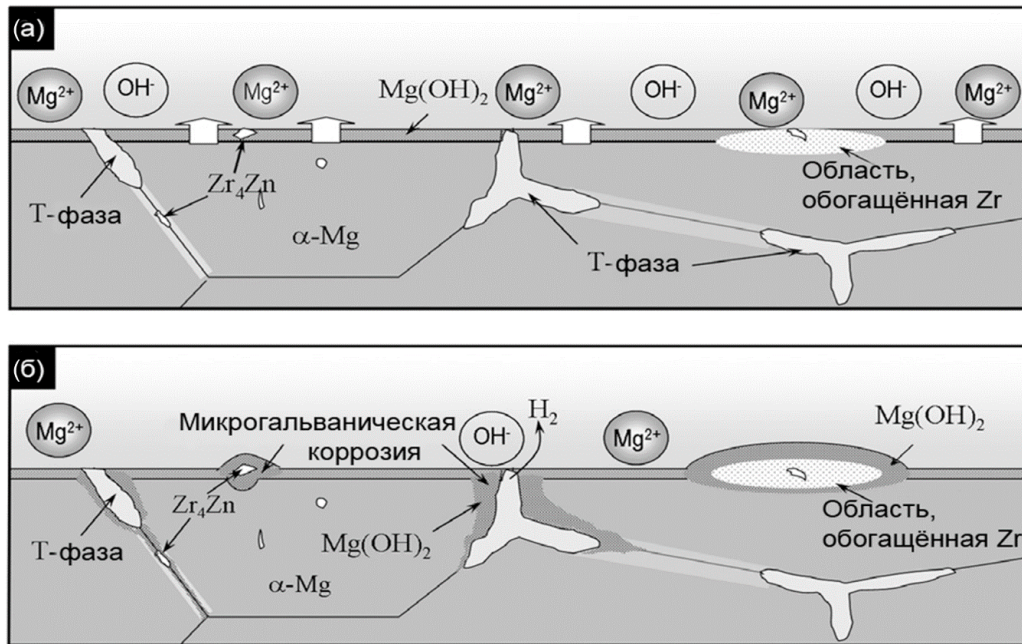


Рисунок 3.7 – Схема, описывающая механизм микрогальванической коррозии сплава Mg ZE41, включающий: а – образование слоя  $Mg(OH)_2$  на поверхности  $\alpha$ -матрицы магниевого сплава, б – протекание локальной коррозии на гетерогенных участках поверхности [44]

На основе полученных методом SVET экспериментальных результатов установлено, что процесс коррозионной деградации сплавов магния МА8 (система Mg–Mn–Ce) и ВМД10 (Mg–Zn–Zr–Y) в агрессивной хлоридсодержащей среде является гетерогенным и напрямую зависит от неоднородности состава и структуры сплава. Ключевым фактором инициации и интенсификации коррозионной активности упомянутых сплавов магния является формирование микрогальванопар на поверхности материала. Методом SVET установлено более высокое сопротивление процессу коррозии сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10. Причина данной коррозионной стойкости заключается в меньшем количестве вторичных фаз, находящихся в структуре сплава МА8. Данные фазы выполняют роль катодов по отношению к  $\alpha$ -матрице сплава. Другими словами, вторичные фазы сплава ВМД10 в агрессивной среде имеют более положительный в сравнении с  $\alpha$ -фазой магния электродный потенциал, что ускоряет процесс ее растворения. Вторичные фазы сплава МА8 также обладают большим потенциалом относительно основной матрицы магния, на что указывают данные, полученные методом SVET. Однако электрохимическая активность вторичных фаз, входящих в состав сплава ВМД10, существенно выше, чем в сплаве МА8.

Для дальнейшей детализации зон электрохимической гетерогенности сплава ВМД10 методом SVET на установке Applicable Electronics (США) было получено распределение



плотности тока по поверхности данного материала (согласно методике, представленной в разделе 2.7.2.1). Была исследована область, отмеченная пунктиром на рисунке 3.8.

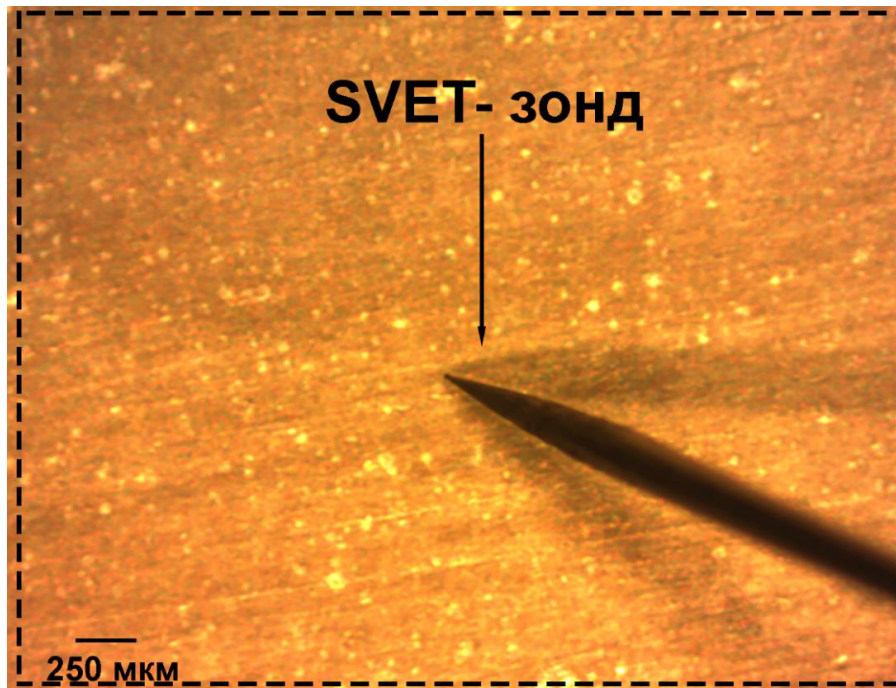


Рисунок 3.8 – Фотография исследуемой поверхности сплава магния ВМД10 перед проведением SVET-теста

Методом SVET зафиксирована высокая электрохимическая активность образца непосредственно в первый час съемки (рисунок 3.9). В это время образуются анодные зоны небольшого размера с максимальной плотностью тока  $60 \text{ мкА/см}^2$ .

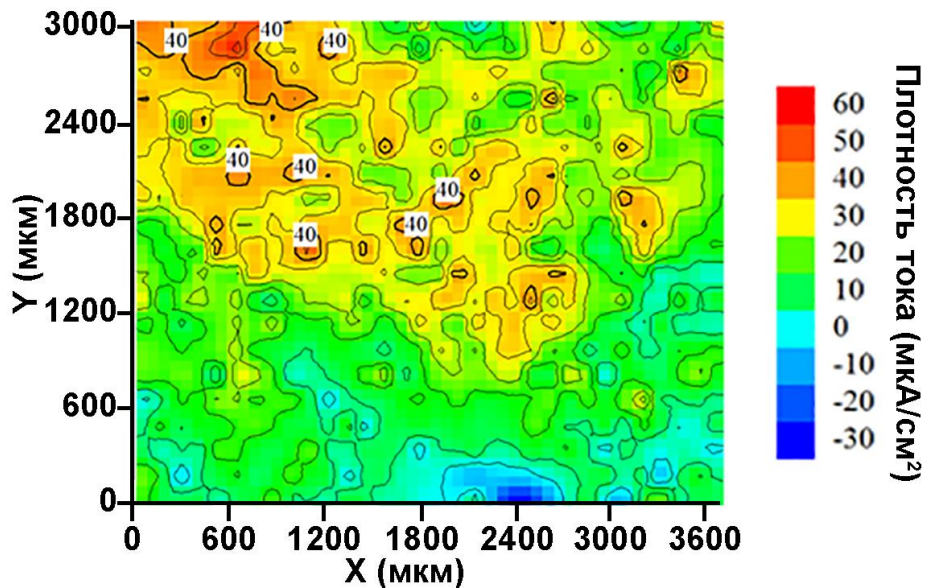


Рисунок 3.9. Распределение плотности тока по поверхности сплава магния ВМД10 после 60 мин выдержки в 0,05 М растворе NaCl

После 12 ч выдержки образца происходит интенсификация растворения анодных участков сплава с формированием питтинга на его поверхности (рисунок 3.10). Плотность тока в анодной области достигает  $350 \text{ мкА/см}^2$ . Оптическое изображение поверхности образца после 12 ч электрохимических тестов подтверждает формирование зоны питтинга (рисунок 3.11).

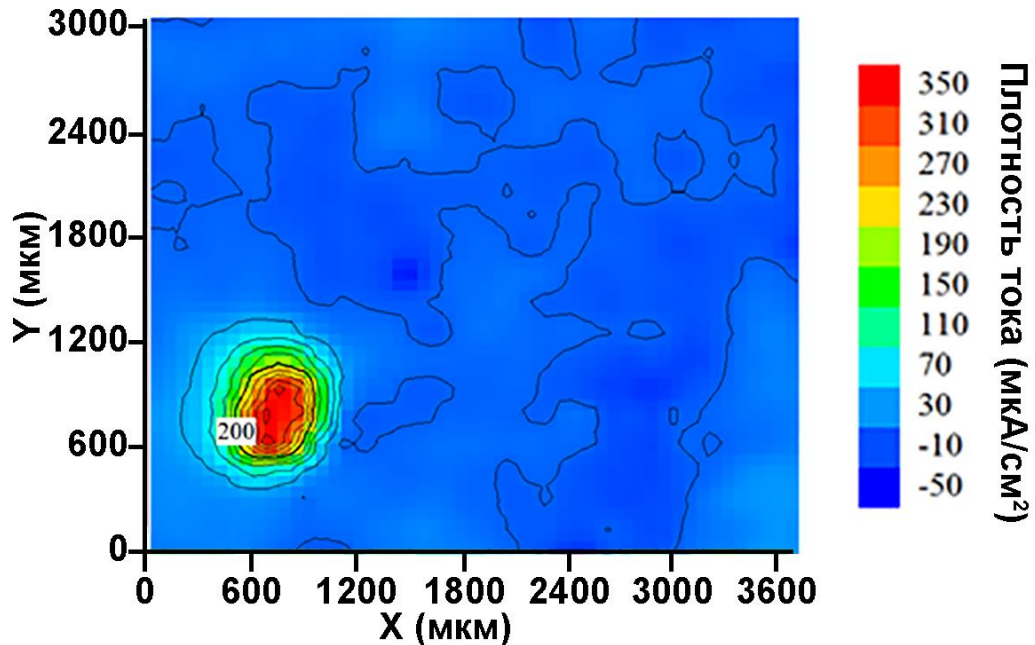


Рисунок 3.10 – Распределение плотности тока по поверхности сплава магния ВМД10 после 12 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

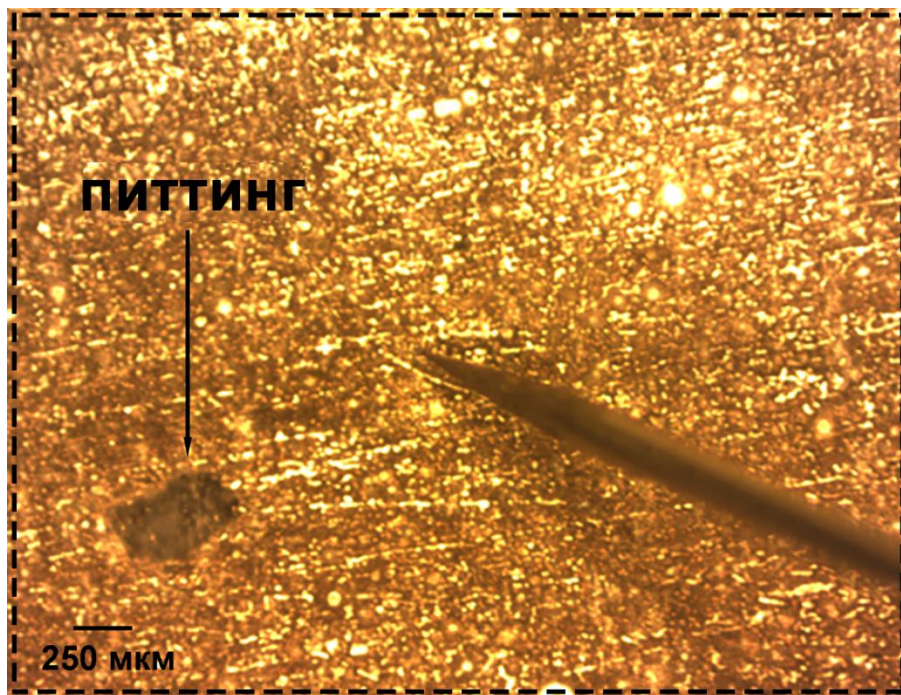


Рисунок 3.11 – Фотография исследуемой поверхности сплава магния ВМД10 после 12 ч выдержки в коррозионно-активной среде

Детальный анализ распределения плотности тока в зоне питтинга представлен на рисунке 3.12. Надо отметить, что максимальное значение плотности анодного тока наблюдалось после 12 ч выдержки. С течением времени анодная активность начинает снижаться, и после 17 ч плотность тока достигает 21 мкА/см<sup>2</sup>. В зоне питтинга наблюдаются близко расположенные катодные и анодные участки – гальванопары, способствующие растворению  $\alpha$ -матрицы магния. В ходе процесса выдержки образца происходит перемещение катодных и анодных зон в области питтинга, что свидетельствует об интенсивной локальной электрохимической активности образца.

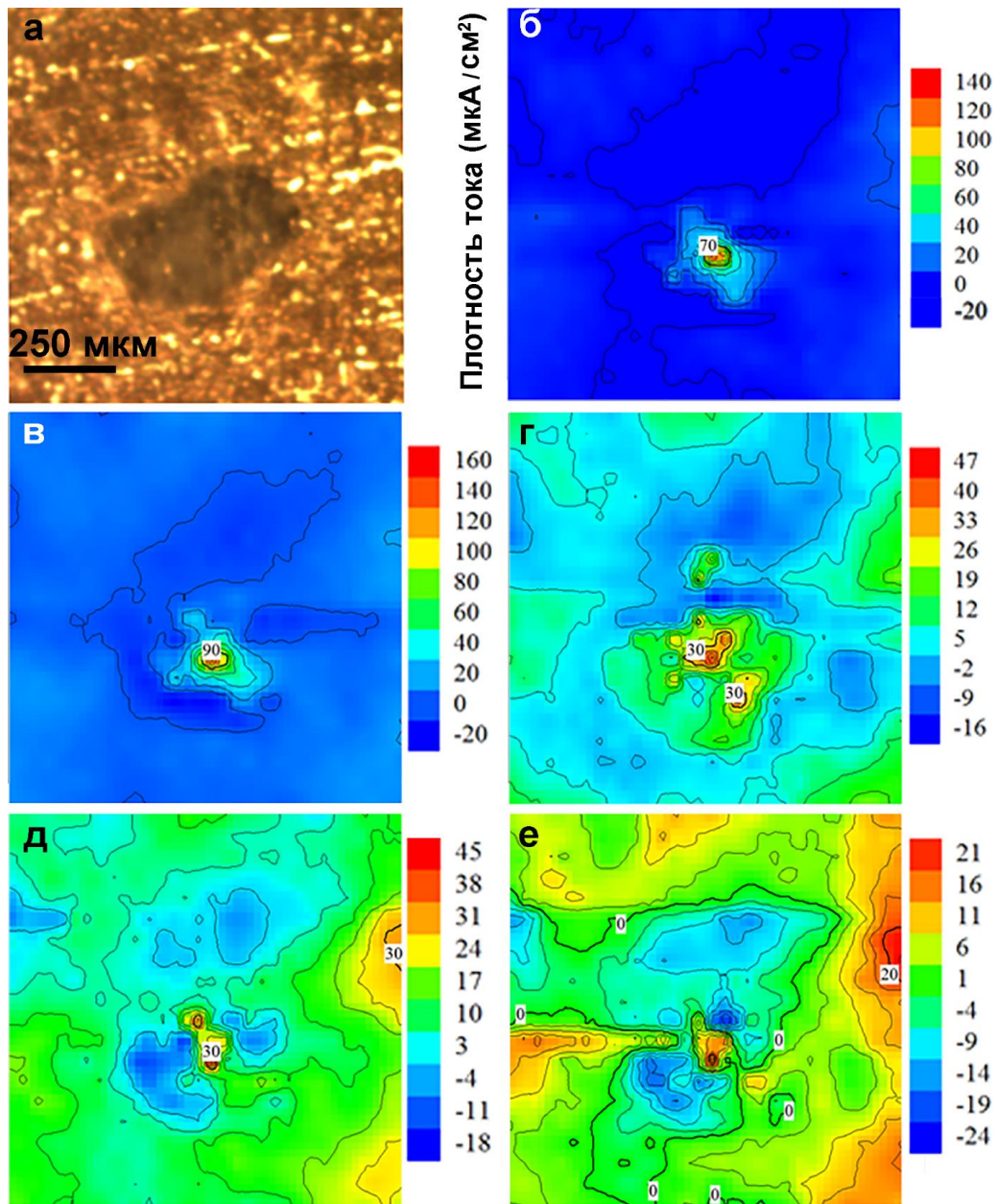


Рисунок 3.12 – Фотография области питтинга (а) и эволюция распределения плотности тока по поверхности сплава магния ВМД10 после 13 (б), 14 (в), 15 (г), 16 (д) и 17 (е) часов выдержки в 0,05 М растворе NaCl

Таким образом, результаты, полученные методами SVET с использованием двух сканирующих установок, согласуются друг с другом, указывая на высокую коррозионную активность сплава ВМД10. Стоит отметить, что результаты, полученные на устройстве фирмы Applicable Electronics, более детально представляют характер коррозионной деструкции материала и распределение/миграцию по поверхности анодно-катодных участков, образуемых на сплаве, в агрессивной хлоридсодержащей среде.

### **3.2 Коррозионная активность магниевых сплавов с покрытием, полученным методом ПЭО**

С целью установления влияния ПЭО-обработки на электрохимические характеристики магниевых сплавов МА8 и ВМД10 были исследованы образцы без покрытия и с защитным слоем. Покрытие было сформировано методом плазменного электролитического оксидирования в СФ-электролите по методике, представленной в разделе 2.6.1. Согласно анализу экспериментальных данных, полученных методом РФА и ЭДС, базовое ПЭО-покрытие состоит из внешнего пористого слоя, включающего преимущественно ортосиликат магния ( $Mg_2SiO_4$ ) и оксид магния ( $MgO$ ), и внутреннего, более компактного подслоя фторида магния ( $MgF_2$ ) [24].

Образцы были исследованы методом потенциодинамической поляризации (PDP) в 3 % водном растворе NaCl ( $pH = 7$ ) с использованием электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами  $20 \times 20 \times 1$  мм. Перед экспериментом образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин для стабилизации потенциала коррозии  $E_c$ . Образцы поляризовали начиная от потенциала  $E = E_c - 300$  мВ до  $E_c + 900$  мВ. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl.

Основные электрохимические параметры магниевых сплавов представлены в таблице 3.1. Данные получены при анализе потенциодинамических поляризационных кривых (рисунок 3.13) методом Левенберга–Марквардта (LEV) с применением уравнения 2.1.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают SVET-данные о более высоких антикоррозионных свойствах сплава магния МА8 по сравнению со сплавом ВМД10. Анализ коррозионного поведения магниевых сплавов в 3 % растворе NaCl указывает, что сплав МА8 обладает бóльшим поляризационным сопротивлением и для него характерны более низкие значения плотности тока коррозии.

Таблица 3.1 – Электрохимические характеристики магниевых сплавов без покрытия и с ПЭО-слоем

Тип образца		$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В
МА8	без покрытия	$1,8 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-1,56
	с ПЭО-покрытием	$6,0 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	-1,51
ВМД10	без покрытия	$1,2 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-1,68
	с ПЭО-покрытием	$3,6 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	-1,66

Примечание.  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $I_c$  – плотность тока коррозии,

$E_c$  – потенциал коррозии.

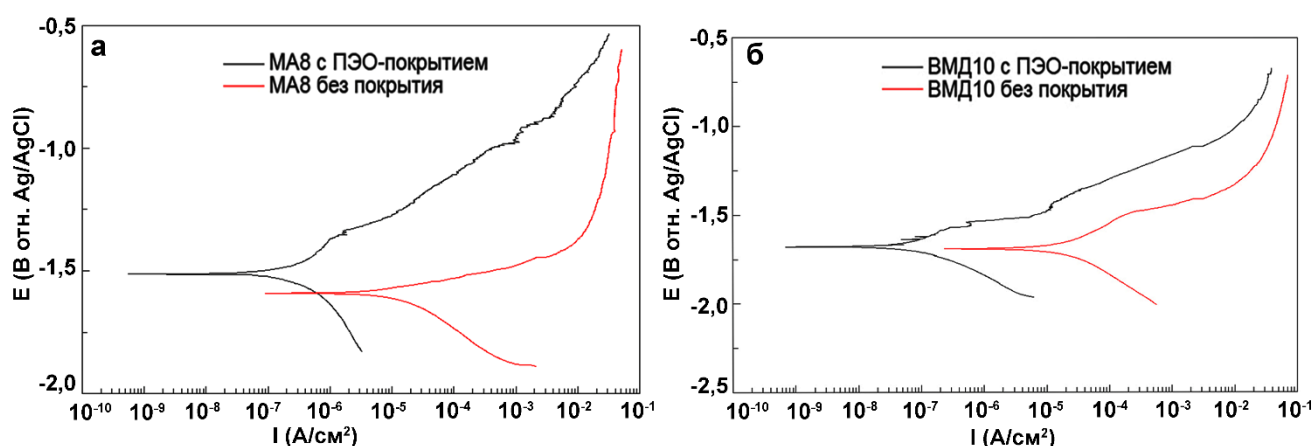


Рисунок 3.13 – Кривые, полученные методом потенциодинамической поляризации, для образцов сплавов магния МА8 (а) и ВМД10 (б) без покрытия и с ПЭО-слоем

Сформированные ПЭО-покрытия повышают защитные антикоррозионные свойства магниевых сплавов. Экспериментальные данные демонстрируют схожее, но не идентичное коррозионное поведение исследуемых сплавов как без покрытия, так и с защитным ПЭО-слоем (рисунок 3.13 а, б). ПЭО-покрытия снижают электрохимическую активность сплавов магния: плотность тока коррозии уменьшается, поляризационное сопротивление увеличивается (таблица 3.1). Наличие в составе покрытия химически устойчивых соединений обуславливает увеличение сопротивления материала коррозии.

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

Гетерогенность и электрохимическая активность образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием изучали методами SVET и SIET в течение 30 ч выдержки образца в

0,05 М растворе хлорида натрия (рисунок 3.14). Пластинки образцов сплава с ПЭО-слоем размером  $1,0 \times 1,0 \times 0,15$  см были закреплены на поверхности полимерной таблетки из эпоксидной смолы. Область сканирования составила  $4,2 \text{ мм}^2$ .

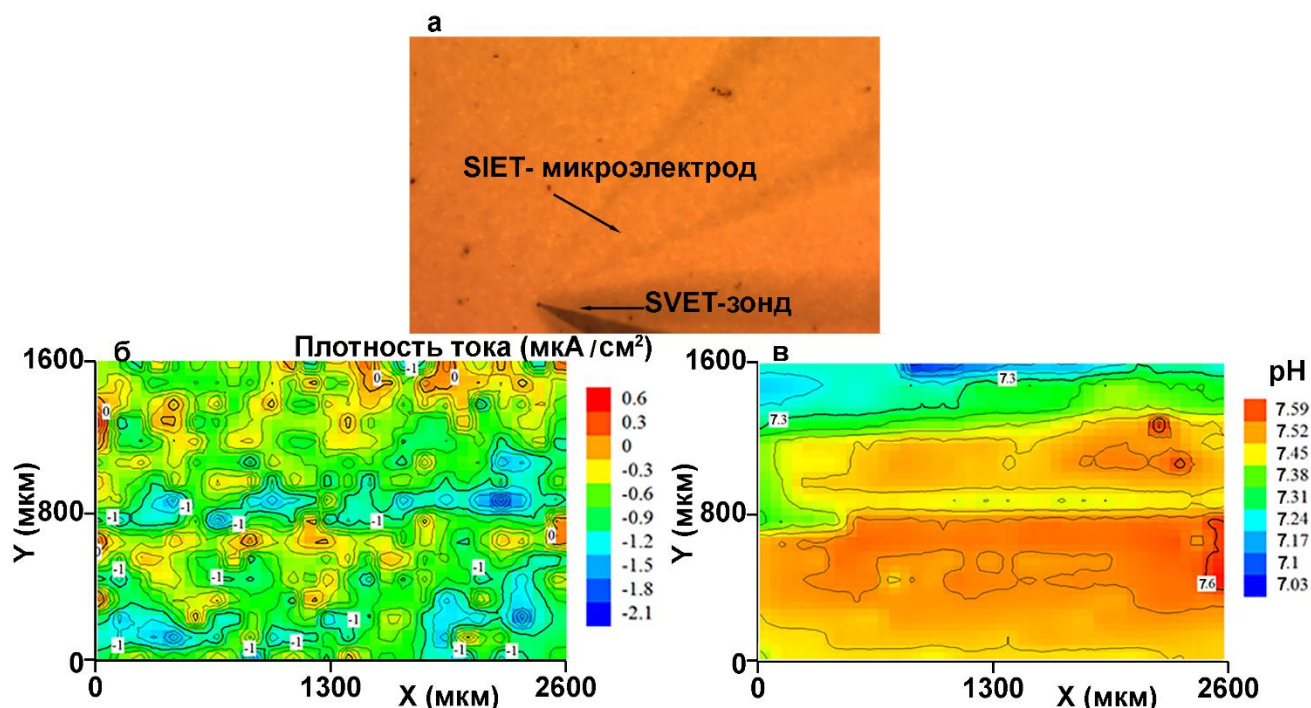


Рисунок 3.14 – Фотография исследуемой области образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием на поверхности (а). SVET (б) и SIET (в) карты, отражающие распределение плотности тока и рН, соответственно, по поверхности образца после 20 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

Анализ SVET-данных указывает на низкую электрохимическую активность образца с защитным покрытием. Плотность анодного тока не превышала  $1 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 3.14б), что указывает на высокие антикоррозионные свойства, достигаемые обработкой сплава методом ПЭО. Значения локального рН по поверхности исследуемого материала находятся в диапазоне 7,0–7,6, свидетельствуя об отсутствии интенсивных процессов коррозии материала, характеризующихся подщелачиванием среды (рисунок 3.14в). Тем не менее через 20 ч метод SIET начинает фиксировать на микроуровне формирование на поверхности материала электрохимически неоднородных участков. Результат дальнейшей выдержки образца с ПЭО-покрытием представлен на рисунке 3.15.

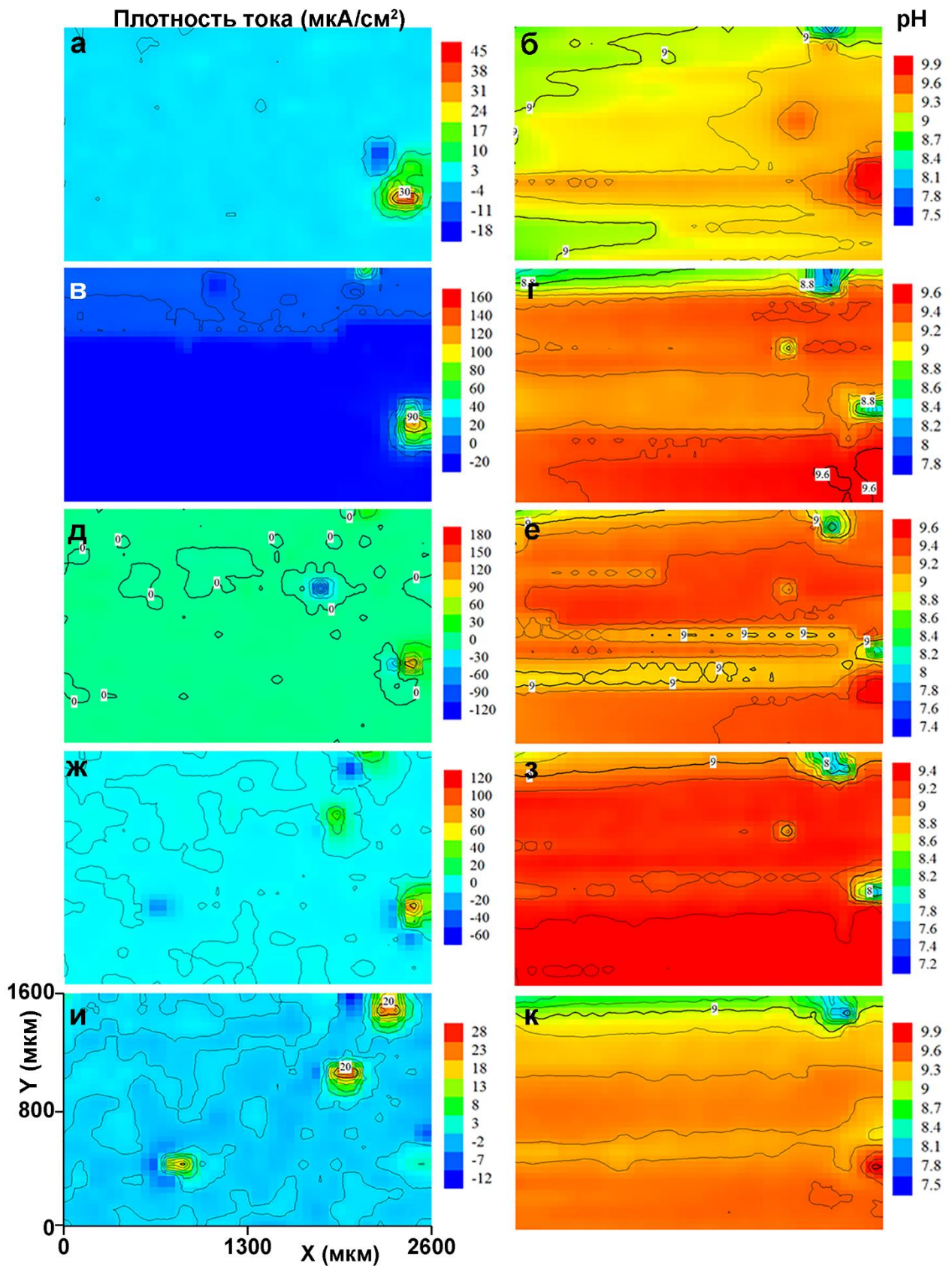


Рисунок 3.15 – Эволюция распределения плотности тока (левая колонка) и рН (правая колонка) по поверхности сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием в течение 26 ч (а, б), 27 (в, г), 28 (д, е), 29 (ж, з), 30 ч (и, к) выдержки материала в 0,05 М растворе NaCl

Изменение электрохимической активности образца наблюдается после 26 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано формирование микрогальванопар на различных участках поверхности исследуемой области. Плотность анодного тока в активных зонах достигает  $180 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 3.15д), значения pH сдвигаются в щелочной диапазон и повышаются до 9,9 (рисунки 3.15 б, к). Электрохимическая гетерогенность, установленная методами SVET и SIET, подтверждается оптическими изображениями исследуемой области (рисунок 3.16). Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличивается со временем выдержки образца в коррозионно-активной среде, наблюдается формирование питтингов в защитном слое на электрохимически активных участках, зафиксированных методами SVET/SIET.

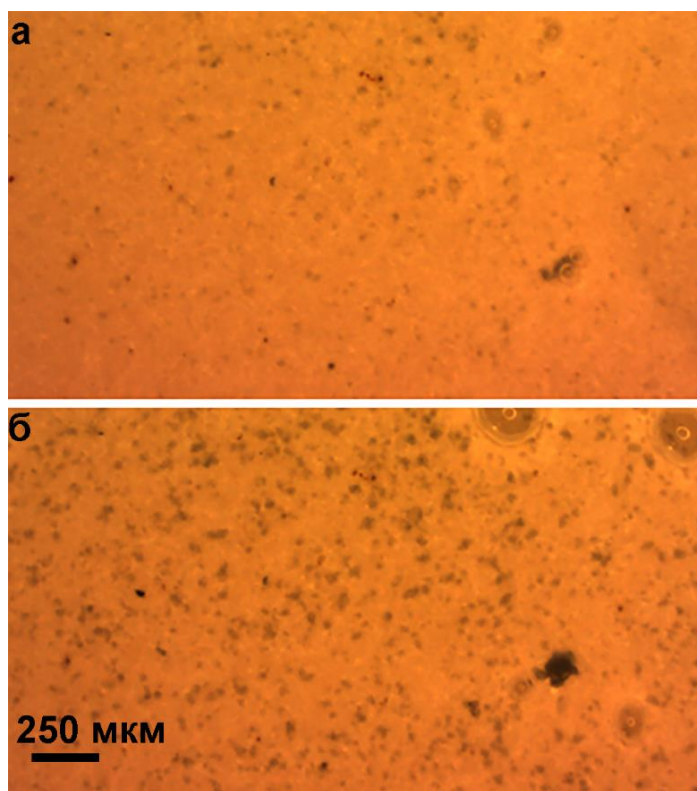


Рисунок 3.16 – Фотографии исследуемой области образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием на поверхности после 26 (а) и 30 (б) ч выдержки материала в 0,05 М растворе NaCl

### **3.3 Установление скорости коррозионного разрушения магниевых сплавов гравиметрическим и волюмометрическим методами анализа**

С целью установления скорости коррозионной деградации с помощью традиционных методов были использованы пластины сплавов магния с различными



способами обработки поверхности (без покрытия, с ПЭО-покрытием). Общая площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с агрессивной средой, составляла 2,6 см<sup>2</sup> (10 × 10 × 1,5 мм).

Скорость деградации образцов в 3 % растворе NaCl в течение 7 сут оценивали с помощью гравиметрического (весового) ( $P_w$ ) и волюмометрического (на основании объема выделившегося водорода) ( $P_H$ ) методов анализа во взаимосвязи со значениями суммарного удельного объема ( $\Sigma V_{H_2}/S$ ) выделившегося водорода. Результаты исследований приведены в таблице 3.2.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что значения скорости деградации образцов из сплавов без покрытия, полученные двумя взаимонезависимыми методами ( $P_w$  и  $P_H$ ), согласуются друг с другом. Данные, представленные в таблице 3.2, свидетельствуют о более высокой коррозионной устойчивости в агрессивной хлоридсодержащей среде сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10, что подтверждает результаты, полученные методами SVET и потенциодинамической поляризации [131]. После 7 сут выдержки в 3 % растворе NaCl (рисунок 3.17) на поверхности сплава МА8 сформировалось меньшее количество продуктов коррозии по сравнению со сплавом ВМД10 (рисунок 3.17 а, в). После удаления продуктов коррозии с использованием травильного раствора (раздел 2.7.3.1) на поверхности сплава МА8 (рисунок 3.17б) наблюдается существенно меньшее количество дефектов, питтингов и других следов коррозионной деградации материала в сравнении со сплавом ВМД10 (рисунок 3.17г).

Таблица 3.2 – Скорость коррозионной деградации сплавов МА8 и ВМД10 до и после ПЭО-обработки при выдержке в коррозионной среде (3 % раствор NaCl) в течение 7 сут

Тип образца	Скорость коррозии, мм/год		$\Sigma V_{H_2}/S$ , мл/см <sup>2</sup>
	$P_w$	$P_H$	
МА8	1,15	0,59	1,97
МА8 + ПЭО	–	0,04	0,15
ВМД10	5,05	1,89	6,33
ВМД10 + ПЭО	–	0,85	2,85

Следует отметить, что зафиксированные методом волюмометрии более низкие значения скорости коррозии (таблица 3.2) обусловлены частичным растворением

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

На основании одного из предложенных в работе [9] механизмов коррозии магния  $MgH_2$  может быть одним из возможных промежуточных продуктов. Тем не менее образующийся на поверхности гидрид магния может реагировать с водой с образованием гидроксида магния и водорода. Таким образом, количество сформированного в ходе процесса коррозии  $MgH_2$  для сплавов МА8 и ВМД10 было сопоставимым и не вносило погрешность в расчет скорости коррозии по уравнению (2.6). Отметим, что величина свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) образования гидроксида магния ( $-1239,6$  кДж/моль) практически в 40 раз меньше, чем  $\Delta G$  образования гидрида магния ( $-32,2$  кДж/моль). Формирование гидрида магния наиболее вероятно при выдержке Mg в среде, насыщенной водородом, и если при этом среда является влажной или содержит протоны ( $H^+$ ), то  $MgH_2$  будет неустойчивым соединением и будет растворяться с образованием ионов  $Mg^{2+}$  или гидроксида магния [9]. Представленные факты говорят о низкой возможности формирования  $MgH_2$  среди продуктов коррозии магния и его сплавов.

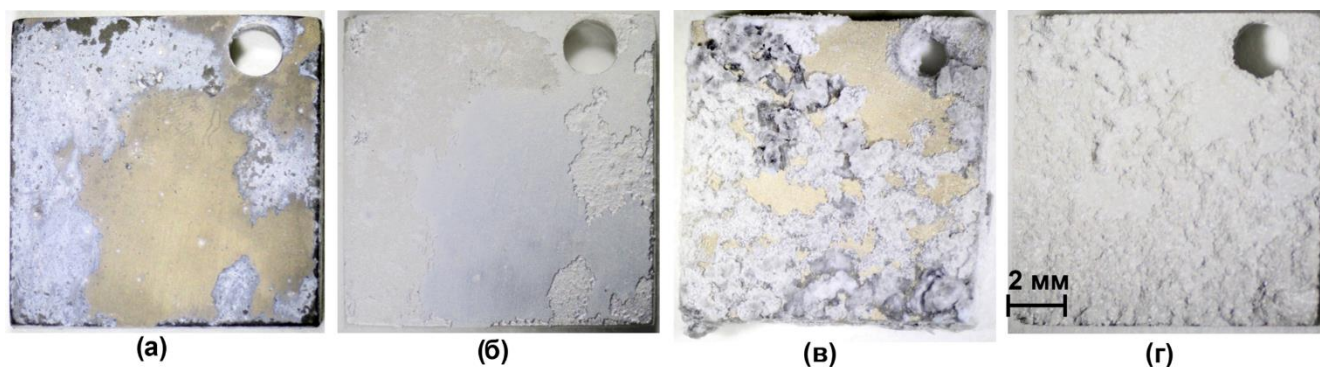


Рисунок 3.17 – Фотографии магниевых сплавов МА8 (а, б) и ВМД10 (в, г) после 7 сут выдержки в 3 % растворе NaCl. Справа (б, г) фотографии пластин после снятия слоя продуктов коррозии травлением

На рисунке 3.18 представлено изменение во времени скорости коррозии сплавов МА8 и ВМД10 в 3 % растворе NaCl на основании проведенных гравиметрических измерений. Полученные результаты указывают на различную интенсивность и различный характер коррозионного поведения двух сплавов. Скорость коррозии сплава

МА8 ниже данной величины для сплава ВМД 10 в течение всего времени выдержки. Более того, для сплава МА8 наблюдается снижение и стабилизация величины скорости деградации образца до  $P_w \sim 1,1$  мм/год после 2 сут выдержки в хлоридсодержащей среде, тогда как для сплава ВМД10 данная величина возрастает со временем и достигает к концу эксперимента значения  $P_w \sim 5$  мм/год.

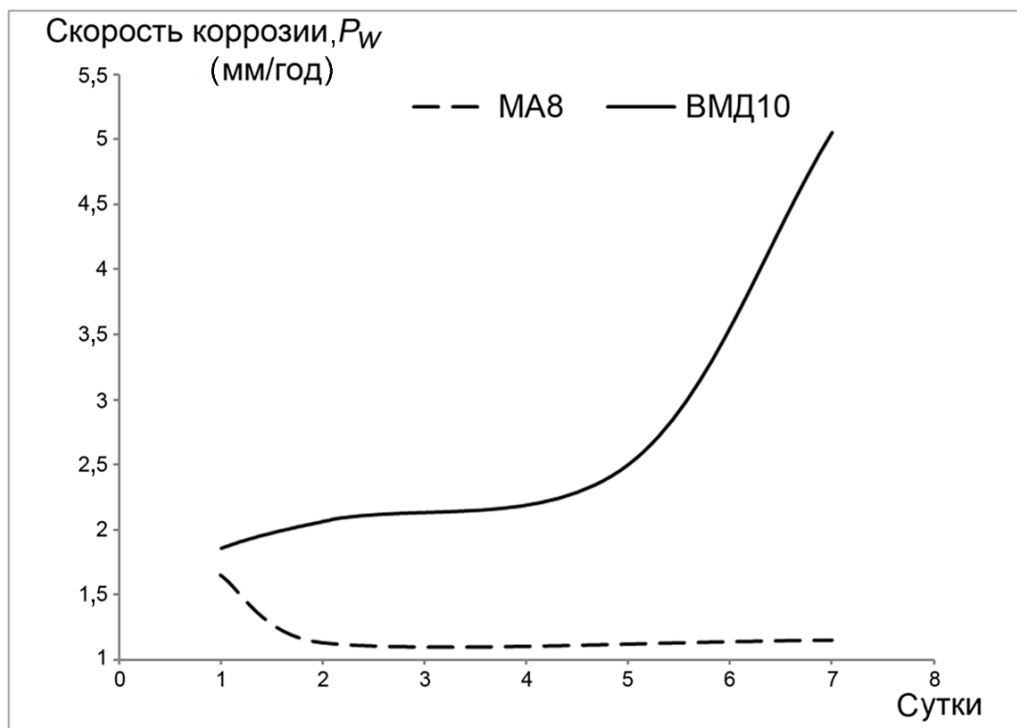


Рисунок 3.18 – Изменение во времени скорости коррозии сплавов магния МА8 и ВМД10 в 3 % растворе NaCl

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

Экспериментальные результаты, полученные методами SVET, потенциодинамической поляризации, оптической микроскопии, гравиметрии и волюмометрии, свидетельствуют о различном, но высоком уровне деградации магниевых сплавов (МА8 и ВМД10), принадлежащих к двум системам, даже в растворах с низкой концентрацией хлорида натрия. Таким образом, применение магниевых сплавов в промышленности невозможно без создания надежной антикоррозионной защиты.

Значения скорости коррозионной деградации магниевых сплавов после формирования ПЭО-покрытий на их поверхности, оцененные методом волюмометрии ( $P_H$ ) в сочетании с величиной суммарного удельного объема ( $\Sigma V_{H_2}/S$ ) выделившегося

водорода указаны в таблице 3.2. Защита сплавов магния МА8 и ВМД10 посредством ПЭО-покрытия существенно снижает скорость их деградации в коррозионной среде. Скорость коррозии  $P_H$  для сплава МА8 после ПЭО-обработки снизилась более чем на порядок с 0,59 мм/год (таблица 3.2) до 0,04 мм/год, для сплава ВМД10 более чем в два раза – с 1,89 мм/год до 0,85 мм/год (таблица 3.2). Заметим, что скорость деградации сплава ВМД10 с ПЭО-слоем в хлоридсодержащей среде превышает величину соответствующего параметра для сплава МА8 без покрытия (0,85 против 0,59 мм/год соответственно). Данный результат обусловлен различием пористости ПЭО-покрытия на исследуемых сплавах магния, проникновением коррозионной среды через поры защитного слоя и дальнейшим протеканием коррозионного процесса. Полученные данные согласуются с результатами локальной электрохимической импедансной спектроскопии [40], согласно которым при наличии микродефектов (например, глубоких пор) в структуре ПЭО-покрытия, сформированного на поверхности магниевых сплавов, при контакте с агрессивной средой процесс коррозии будет интенсивно протекать под покрытием, разрушая целостность материала.

### **3.4 Коррозионная деградация и износ композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния**

В данном разделе исследовано влияние композиционных полимерсодержащих покрытий на коррозионные и механические характеристики образцов из сплавов магния. Защитный слой был сформирован по методике, представленной в разделе 2.6.2. Для теста по определению объема выделившегося водорода использовали пластины размером  $10 \times 10 \times 1,5$  мм.

Скорость деградации образцов значительно снижается после импрегнации пор ПЭО-покрытия инертным веществом – ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) с последующей термической обработкой.

Величина скорости коррозионной деградации ( $P_H$ ) для сплавов магния МА8 и ВМД10 с композиционными полимерсодержащими слоями на поверхности после выдержки в 3 % растворе NaCl в течение 7 сут, по данным волюмометрического анализа, составила 0 мм/год. Судя по тому, что не установлено выделение водорода в течение эксперимента, коррозионная активность образцов с композиционным покрытием в данный период времени была минимальная.

Для определения структуры композиционного слоя и ее взаимосвязи с механизмом антикоррозионной защиты были исследованы поперечные шлифы композиционного покрытия двух образцов сплава МА8 с. Первый шлиф подготовлен ионным травлением аргоном ( $Ar^+$ ) (рисунок 3.19а), второй – механической шлифовкой и полировкой (рисунок 3.19 б, в). Толщина ПЭО-слоя, согласно анализу СЭМ-изображения первого образца, была 20 мкм. Среднее значение толщины полимерного слоя составило 1–1,5 мкм.

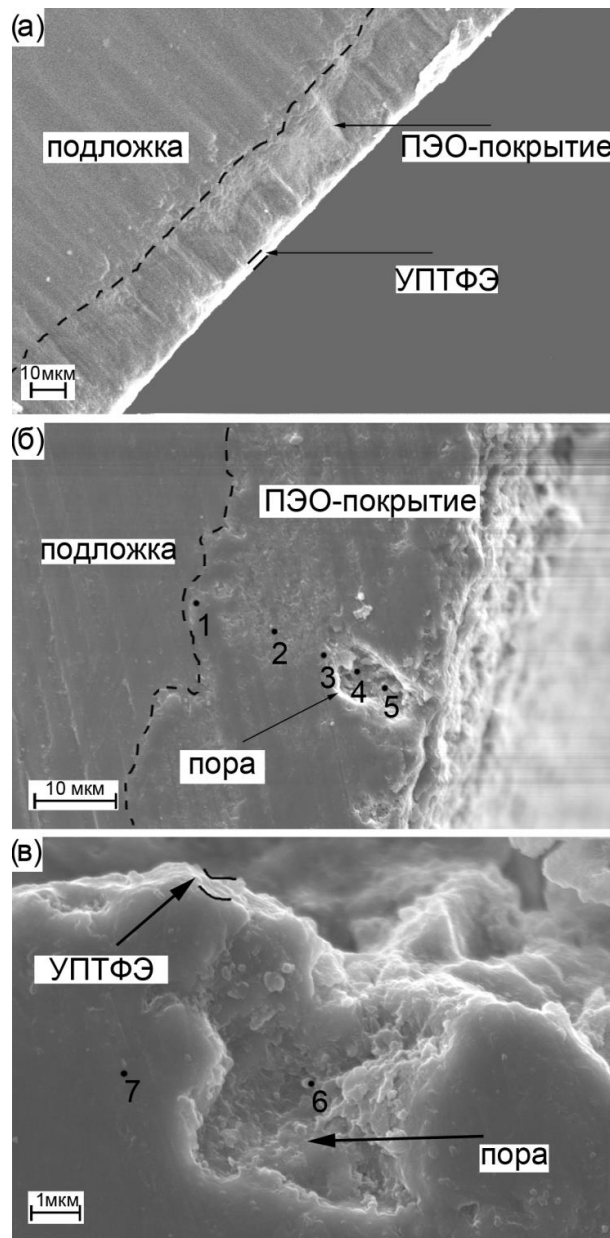


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов из сплава МА8 с ПЭО-слоем после импрегнации пор УПТФЭ. Поперечные шлифы подготовлены: а – посредством травления аргоном ( $Ar^+$ ), б, в – механической шлифовкой и полировкой. Точки на рисунках (б) и (в) обозначают области определения элементного состава покрытия

Распределение элементов в различных точках поперечного шлифа (представленных на рисунке 3.19 б, в) было изучено методом ЭДС. Полученные экспериментальные данные (таблица 3.3) указывают на высокую концентрацию фтора во внутренней части (точка 1) композиционного слоя по сравнению с его средней частью (точки 2, 3). Данный результат обусловлен формированием в ходе ПЭО-процесса тонкого беспористого подслоя фторида магния во внутренней части ПЭО-покрытия [93].

Содержание фтора снижается в направлении от внутренней к внешней части ПЭО-покрытия (рисунок 3.19б, точки 1–3; рисунок 3.19в, точка 7; таблица 3.3). Самая высокая концентрация фтора была зафиксирована внутри поры ПЭО-покрытия (рисунок 3.19 б, в, точки 4–6). Полученные результаты обусловлены обработкой ПЭО-слоя УПТФЭ и свидетельствуют о заполнении пор полимерным материалом при формировании композиционного покрытия [24,364,365].

Таблица 3.3 – Распределение концентрации фтора по толщине композиционного покрытия на поверхности сплава МА8

Исследуемая область покрытия	Точка	Концентрация фтора, ат. %
Внутренняя часть	1	12,7
Средняя часть	2	08,1
	3	06,3
Внутренняя часть поры	4	22,6
	5	35,8
	6	34,1
Внешняя часть	7	0,0

Результаты, полученные методами гравиметрии и волюмометрии [131], показывают, что импрегнация матрицы ПЭО-покрытия полимером с последующей термической обработкой позволяет создавать на поверхности сплавов магния антикоррозионные композиционные слои с высокими защитными свойствами в агрессивной среде.

Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов для сплава магния после формирования полимерсодержащего слоя (рисунок 3.19) обнаруживает наличие УПТФЭ как в порах, так и на поверхности ПЭО-покрытия [24]. Было установлено, что композиционное покрытие, сформированное при пятикратной УПТФЭ-обработке поверхности, позволяет достичь наибольшего уровня антикоррозионной защиты.

Трибологические испытания (таблица 3.4) свидетельствуют о значительном снижении износа композиционных слоев в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. В таблице 3.4 параметры указаны на момент истирания покрытия до сплава.

Таблица 3.4 – Основные параметры образцов, установленные по результатам трибологических испытаний

Тип поверхности образца	Нагрузка	Коэффициент трения	Количество оборотов	Время, мин	Расстояние, м	Износ, мм <sup>3</sup> /Н·м
Без покрытия (МА8)	5	0,52 ± 0,07	300	–	10,0	3,75·10 <sup>-3</sup>
ПЭО-слой	10	0,43 ± 0,06	300	15,5	9,4	1,69·10 <sup>-3</sup>
ПЭО-слой + УПТФЭ	10	0,13 ± 0,05	84 249	4 110	2648,5	7,18·10 <sup>-7</sup>

С целью качественной оценки антикоррозионных свойств сформированных защитных слоев в условиях жесткого воздействия агрессивной хлоридсодержащей среды образцы из сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим покрытием были подвергнуты контролируемому воздействию соляного тумана в течение 7 дней. Полученные результаты подтверждают высокие защитные свойства композиционных покрытий.

После проведения эксперимента оценка поверхностного слоя образца без защитного покрытия показала интенсивный процесс растворения материала вследствие низких антикоррозионных свойств естественной оксидно/гидроксидной пленки на сплаве магния (рисунок 3.20а). На образце с базовым ПЭО-слоем в результате коррозионного воздействия соляного тумана образовалось большое количество дефектных областей (рисунок 3.20б). В результате длительной выдержки в испытательной камере агрессивная среда проникла до подложки через микропоры ПЭО-покрытия, что вызвало активацию процесса коррозии на границе раздела покрытие/сплав. Внешний же вид образцов с композиционным слоем свидетельствует о высоких защитных свойствах материала: коррозионно-активные зоны отсутствовали благодаря заполнению пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом (рисунок 3.20в).

Следовательно, импрегнация базового ПЭО-слоя полимером позволяет сформировать надежный барьерный слой, защищающий материал от проникновения

хлоридсодержащей среды и существенно замедляющий диффузию ионов металла в раствор, что обеспечивает высокие антикоррозионные свойства образцов.

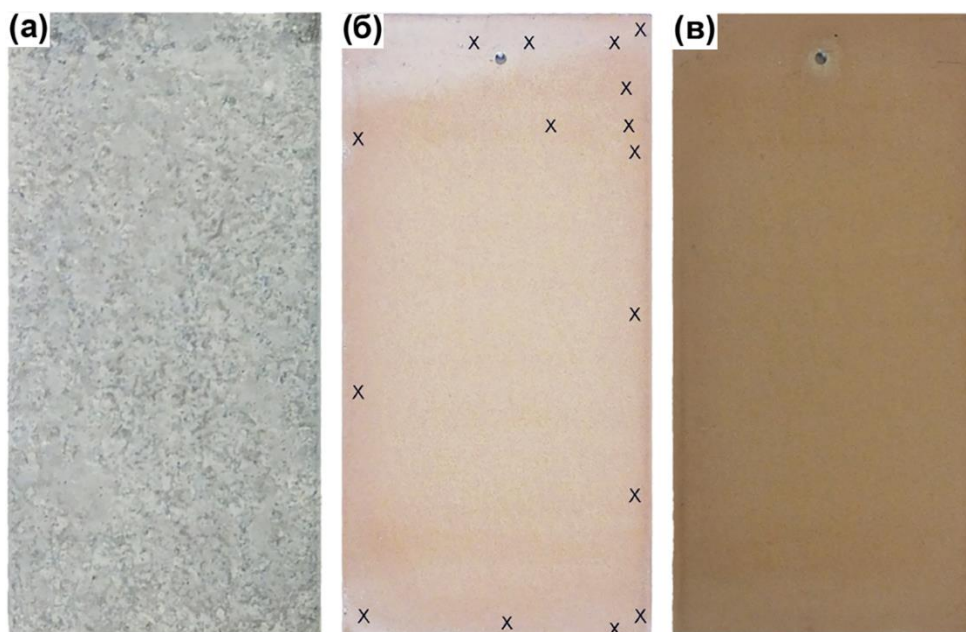


Рисунок 3.20 – Фотографии образцов из сплава МА8 после 7 дней выдержки в камере соляного тумана: а – без покрытия; б – с базовым ПЭО-покрытием; в – с композиционным полимерсодержащим покрытием. Символом «X» указаны области коррозионной деградации

Локальными сканирующими методами SVET и SIET была установлена низкая электрохимическая активность образца с композиционным покрытием в 0,05 М растворе NaCl в течение 30 ч выдержки (время соизмеримо с условием эксперимента в разделе 3.2). Значения плотности тока изменялись от 0,5 до  $-1$  мкА/см<sup>2</sup>, диапазон локальных значений pH был равен 7,1–7,3, что указывает на отсутствие протекания процессов коррозии, исследованных на микроуровне.

Таким образом, путем проведенных экспериментов и оценки их результатов установлен механизм развития коррозионной деградации сплавов МА8 и ВМД10, доказано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение, показано снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных слоев. Установлено, что УПТФЭ-обработка покрытий, полученных методом ПЭО, значительно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя сплавов магния. Это существенно уменьшает вероятность повреждения защитного покрытия вследствие коррозионного и механического воздействия при эксплуатации материала.



## ГЛАВА 4 НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ МЕТОДА ПЭО

Современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от коррозионного разрушения является разработка способов создания покрытий, обладающих свойствами самозалечивания (самовосстановления) после коррозионного и/или механического повреждения. Один из возможных механизмов реализации таких свойств защитных слоев заключается в активации ингибитора коррозии, находящегося в составе покрытия, за счет изменения рН в результате протекания коррозионных процессов и последующем подавлении интенсивной деградации материала.

В данном разделе предложен оригинальный способ формирования на сплавах магния, с помощью метода ПЭО и последующей импрегнации формируемого пористого слоя ингибитором коррозии, композиционных покрытий, проявляющих свойства самозалечивания; установлены, изучены и детально описаны их электрохимические и защитные свойства [366].

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

### 4.1 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий на сплаве магния

Базовое покрытие формировали методом ПЭО на деформируемом сплаве магния МА8 в водном СФ-электролите (способ обработки указан в разделе 2.6.1) [87,131,322–324,367]. После формирования базового ПЭО-слоя покрытие промывали проточной водой, сушили на воздухе, затем подвергали импрегнации ингибитором коррозии 8-оксихинолином (8HQ)  $C_9H_7NO$  (методика представлена в разделе 2.6.3). В итоге комплексной обработки поверхности на образцах из магниевых сплавов формировались плотные покрытия желто-зеленого цвета со средней толщиной 15–20 мкм и пористостью

около 5 %. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находился на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии [368].

Электрохимические свойства образцов с покрытием и без покрытия исследовали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с использованием электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами  $20 \times 20 \times 1$  мм.

При проведении измерений в качестве электролита использовали 3 % водный раствор NaCl ( $\text{pH} = 7$ ). Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин для установления стационарного потенциала с регистрацией во времени значений ОСП – потенциала разомкнутой цепи. Образцы поляризовали, начиная от потенциала  $E = E_c - 300$  мВ до  $E_c + 900$  мВ. В качестве электрода сравнения был использован хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Расчет основных коррозионных параметров по экспериментальным поляризационным кривым был проведен с использованием метода Левенберга–Марквардта (LEV), согласно уравнению 2.1.

На рисунке 4.1 представлены поляризационные кривые для образцов из сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-слоем и с ингибиторсодержащим покрытием, полученным указанным выше способом. Значение плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор, составило  $86 \text{ нА/см}^2$ , что в 1000 раз меньше данного значения ( $53 \text{ мкА/см}^2$ ) для образца без защитного покрытия и почти в 10 раз меньше, чем для образца с базовым ПЭО-слоем ( $810 \text{ нА/см}^2$ ) (таблица 4.1).

Анализ экспериментальных данных (таблица 4.1) показал улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении с материалом без защитного слоя и базовым ПЭО-покрытием. Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8HQ, имеет более положительный коррозионный потенциал и более высокое значение поляризационного сопротивления ( $R_p = 420 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ) в сравнении с образцами без защитного слоя ( $R_p = 1,8 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ) и с базовым ПЭО-покрытием ( $R_p = 60 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ) (таблица 4.1). В таблице 4.1 также представлены тафелевские анодный,  $\beta_a$ , и катодный,  $\beta_c$ , углы наклона соответствующих линейных участков поляризационных кривых, рассчитанные с использованием метода LEV [330,331]. Значение хи-квадрата ( $\chi^2$ ) при расчете параметров не превышало 0,1, что можно объяснить неидеальной поверхностью исследуемого образца.

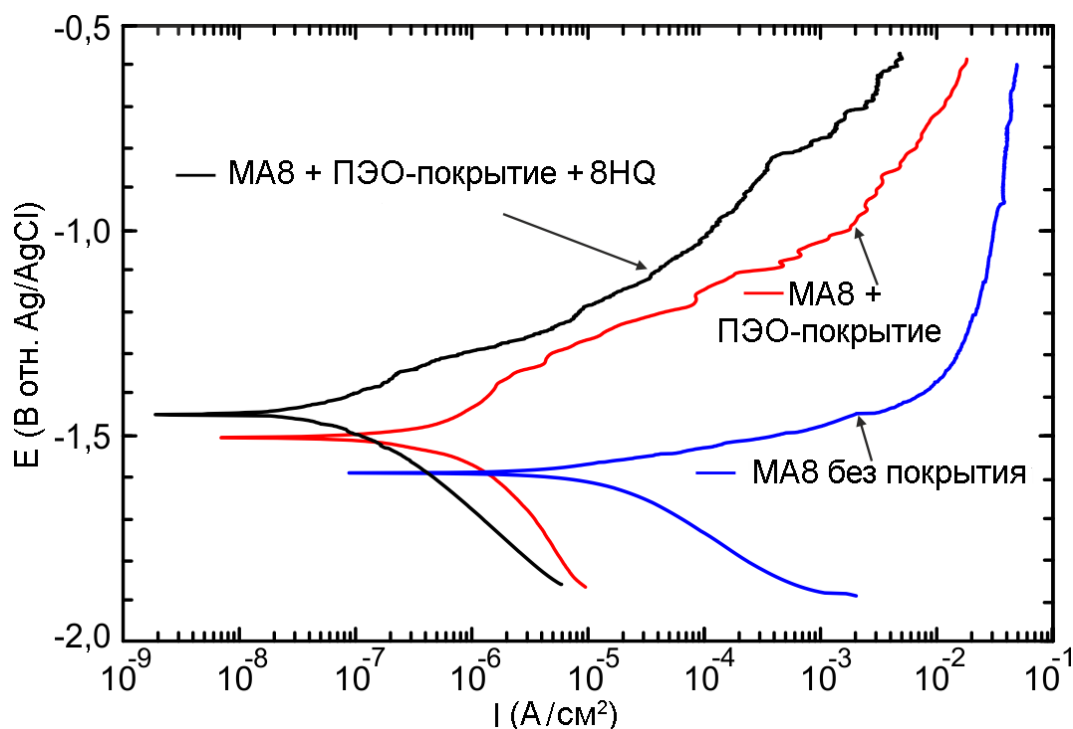


Рисунок 4.1 – Поляризационные кривые, записанные в 3 % растворе хлорида натрия, для сплава МА8 с поверхностными слоями различного уровня антикоррозионной защиты

Таблица 4.1 – Основные электрохимические параметры образцов с различными поверхностными слоями

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

*Примечание.* По данным потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии.

Изменение электродного потенциала во время выдержки в 3 % растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки представлено на рисунке 4.2. Последнее значение потенциала поддерживалось потенциостатически при последующем проведении измерений методом EIS.

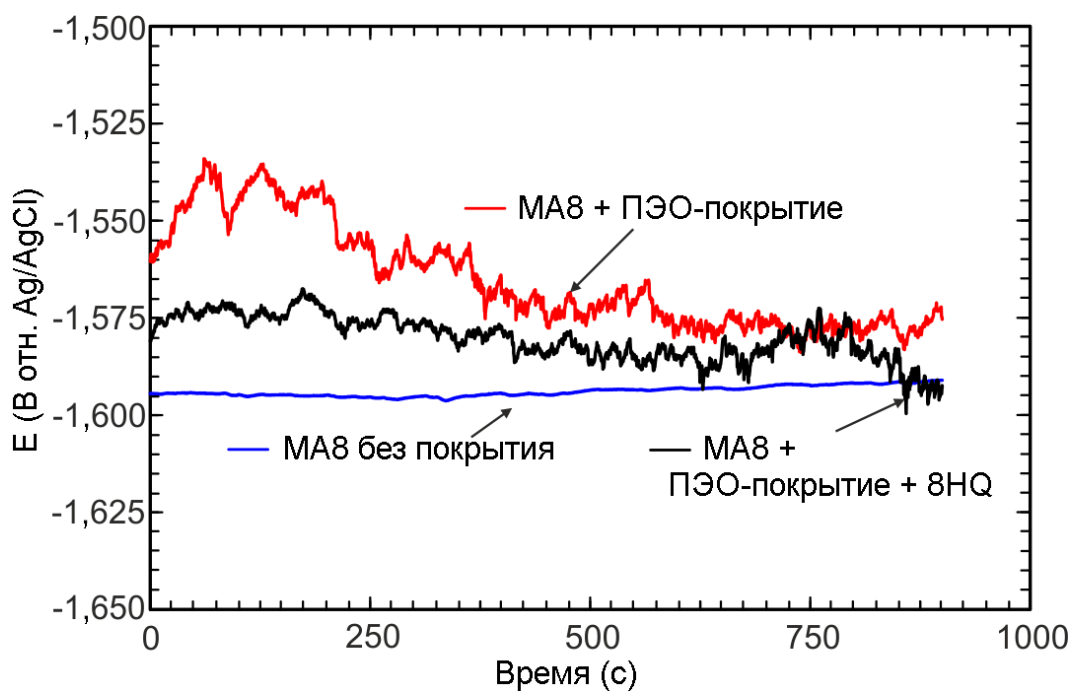


Рисунок 4.2 – Изменение электродного потенциала во времени (15 мин) в 3 % растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием (средняя кривая)

Влияние способа обработки поверхности образцов на их электрохимические свойства оценивали методом EIS. Спектры были получены в 3 % растворе NaCl до (рисунок 4.3) и после (рисунок 4.4) потенциодинамической поляризации, используемой для интенсификации коррозионного процесса. Импедансные спектры, представленные на рисунках 4.3 и 4.4, содержат экспериментальные данные (отмечены символами, диаграмма рассеяния) и теоретические кривые (сплошная линия), описывающие экспериментальные результаты посредством эквивалентных электрических схем (ЭЭС) (рисунок 4.5). Теоретические кривые на рисунках 4.3 и 4.4 построены на основании рассчитанных параметров ЭЭС (таблицы 4.2 и 4.3).

Путем моделирования экспериментальных EIS-данных с использованием ЭЭС рассчитаны электрохимические параметры поверхностной пленки образца без покрытия, а также пористого и беспористого слоев образцов с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием до (таблица 4.2) и после (таблица 4.3) проведения эксперимента потенциодинамической поляризации.

- ▼ МА8 без покрытия
- МА8 + ПЭО-покрытие
- МА8 + ПЭО-покрытие + 8HQ

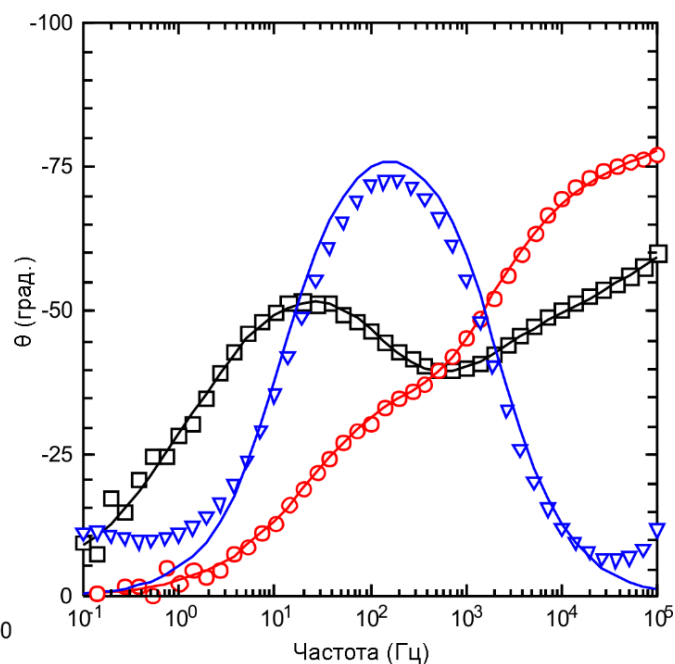
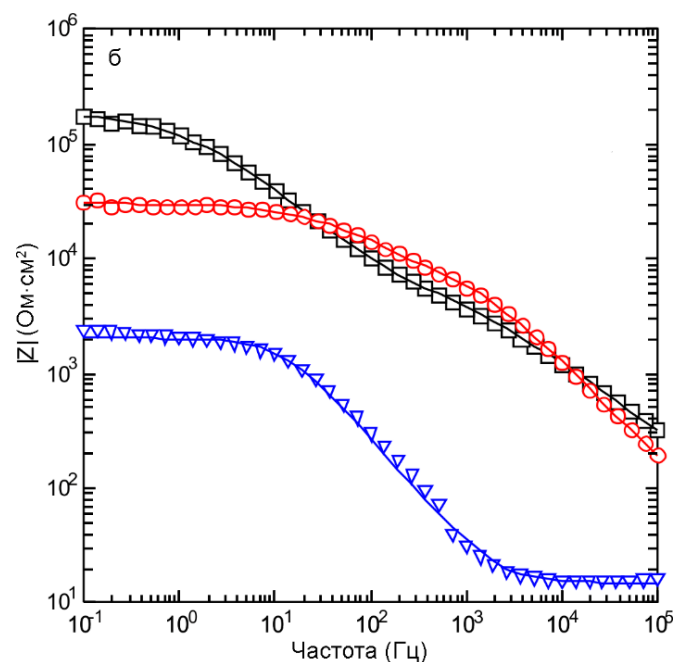
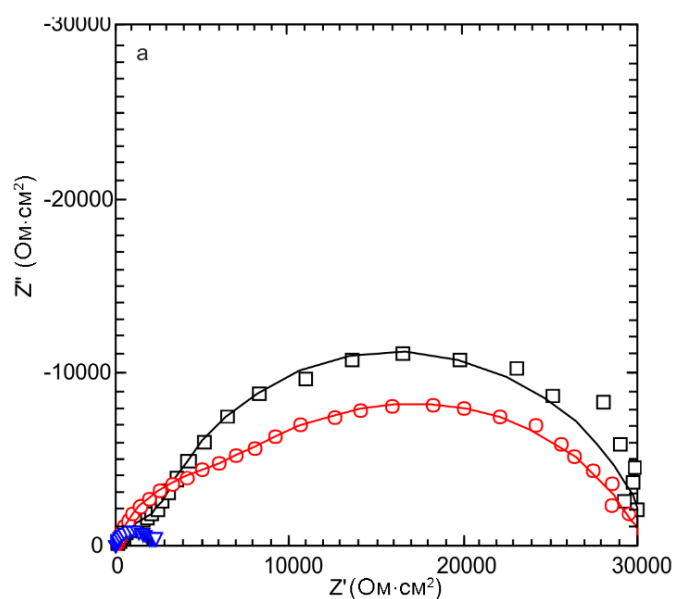


Рисунок 4.3 – EIS спектры, полученные в 3 % растворе хлорида натрия до проведения потенциодинамической поляризации, для образцов сплава магния МА8 с различными поверхностными слоями: без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: а – в виде диаграммы Найквиста (комплексная плоскость, зависимость мнимой составляющей импеданса от его реальной составляющей), б – в виде диаграмм Бode (зависимость модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\theta$  от частоты). Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в таблице 4.2

- ▼ МА8 без покрытия
- МА8 + ПЭО-покрытие
- МА8 + ПЭО-покрытие + 8HQ

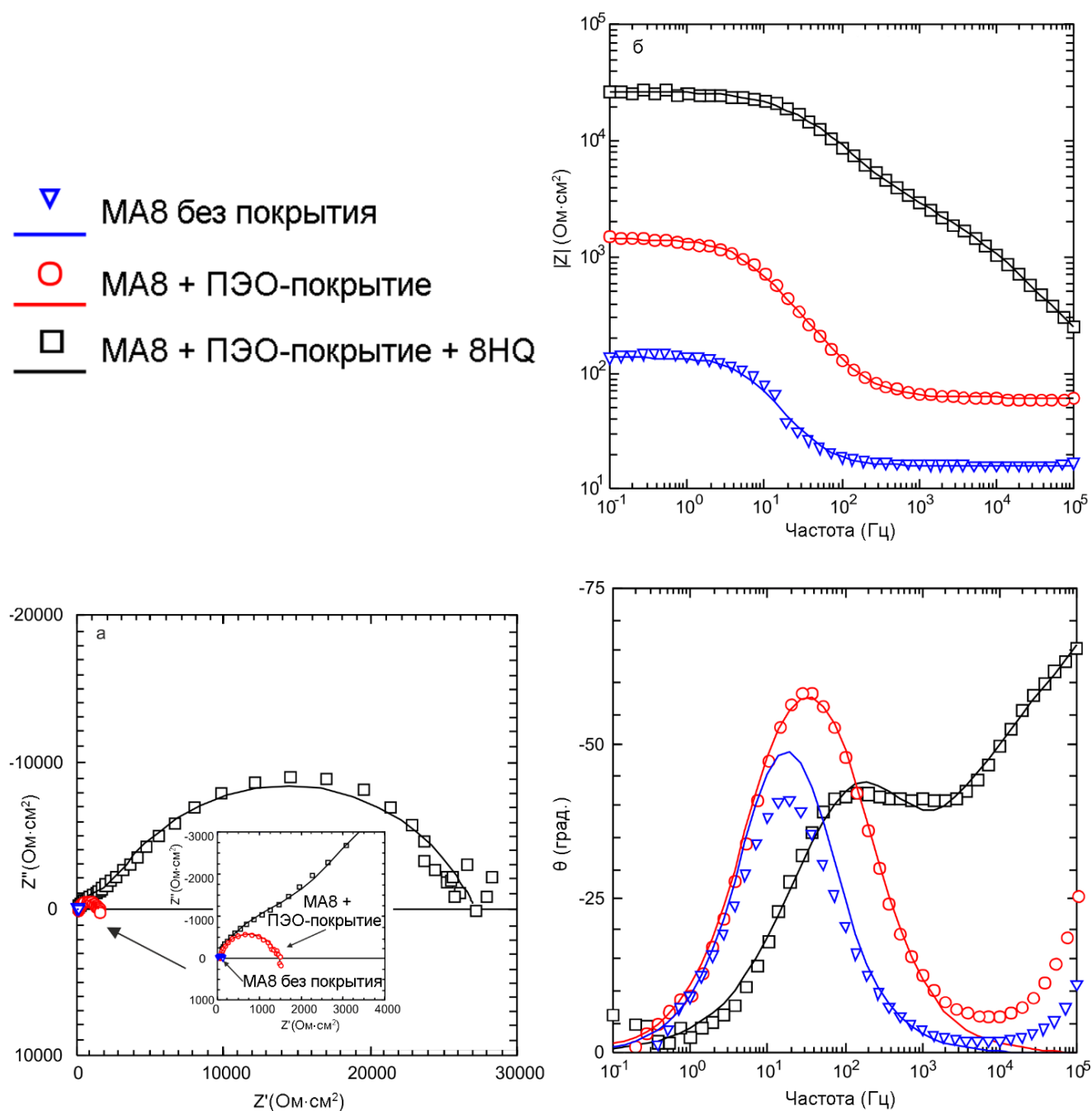


Рисунок 4.4 – EIS-спектры, снятые в 3 % растворе хлорида натрия после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием, построенные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б). Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в таблице 4.3

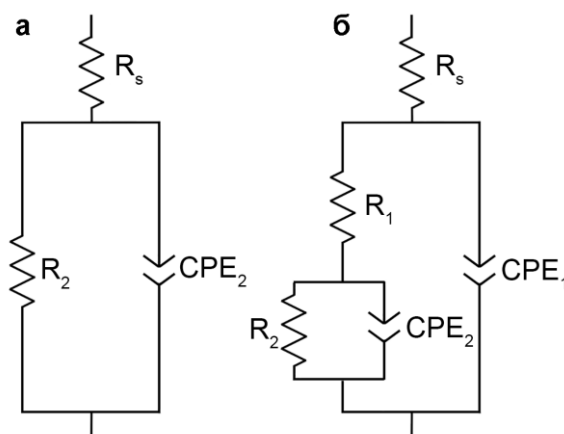


Рисунок 4.5 – ЭЭС, состоящие из одной  $R$ – $CPE$  (а) и двух  $R$ – $CPE$  (б) цепочек. Схемы использовались для моделирования экспериментальных импедансных спектров (рисунки 4.3 и 4.4) путем расчета оптимальных параметров (таблицы 4.2 и 4.3)

Таблица 4.2 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов сплава магния с различной обработкой поверхности до проведения PDP-теста

Тип поверхности образца	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_2$	
Без обработки	–	–	–	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,93	$1,7 \cdot 10^3$
ПЭО-слой	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,79	$4,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,4 \cdot 10^4$
Ингибиторсодержащее покрытие	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,83	$5,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,98	$2,7 \cdot 10^4$

Таблица 4.3 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов сплава магния с различными поверхностными слоями после поляризационного воздействия

Тип поверхности образца	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_2$	
Без обработки	–	–	–	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,96	$1,1 \cdot 10^2$
ПЭО-слой	–	–	–	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,88	$8,6 \cdot 10^2$
Ингибиторсодержащее покрытие	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,67	$3,9 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	0,76	$2,5 \cdot 10^4$

Анализ графиков зависимости модуля импеданса от частоты (диаграмма Боде, рисунок 4.3б) подтверждает выводы, сделанные на основе результатов PDP-теста. Значение модуля импеданса на частоте  $f = 0,1$  Гц,  $|Z|_{f=0,1}$  Гц, для образца с ПЭО-

покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раз выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на два порядка выше, чем для сплава без покрытия:  $170 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$  против 30 и  $1,9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$  соответственно (таблица 4.1).

Зависимость фазового угла  $\theta$  от частоты (диаграмма Боде, рисунок 4.3б) указывает на изменение морфологии и гетерогенности материала при образовании композиционного ингибиторсодержащего покрытия.

Для образца без покрытия, за счет присутствия на поверхности естественно сформированной оксидно-гидроксидной пленки, импедансный спектр (рисунок 4.3б) характеризуется одной временной константой, описываемой ЭЭС с одной  $R$ - $CPE$ -цепочкой ( $CPE$  – элемент постоянного сдвига фаз) (рисунок 4.5а) [24].  $R_s$  в ЭЭС на рисунке 4.5 обозначает сопротивление электролита. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе, хорошо коррелируют с результатами электрохимического моделирования, полученными различными научными группами [16,112,311,313,369–380].

Импедансный спектр базового ПЭО-покрытия (рисунок 4.3) характеризуется двумя временными константами. Первая, описывающая геометрическую емкость всего покрытия (учитывая его пористую часть), имеет максимум фазового угла при  $-75^\circ$  и находится в диапазоне частот от 1 кГц до 0,1 МГц. Менее выраженная вторая временная константа, отражающая беспористую часть ПЭО-слоя, имеет максимум фазового угла при  $-40^\circ$  и расположена в диапазоне частот 0,1–1 кГц. EIS-спектры базового и ингибиторсодержащего покрытия были описаны с высокой степенью точности ( $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ ) с помощью последовательно-параллельной ЭЭС с двумя  $R$ - $CPE$ -цепочками, где элементы  $R_1$ - $CPE_1$  характеризуют пористую часть защитного слоя, в то время как элементы  $R_2$ - $CPE_2$  связаны с беспористым слоем (рисунок 4.5б). Для покрытия, содержащего ингибитор, вторая временная константа в EIS-спектре более выражена, обладает максимумом фазового угла при  $-50^\circ$  на более низкочастотном участке (20 Гц) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Это связано с более высоким значением импеданса для ингибиторсодержащего покрытия, рассчитываемого по формуле:

$$Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n], \quad (4.1)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ );  $j$  – мнимая единица;  $n$  – экспоненциальный коэффициент, определяющий характер частотной зависимости ( $-1 \leq n \leq 1$ );  $Q$  – коэффициент  $CPE$ , или постоянная  $CPE$ , являющийся частотно независимым



параметром [48,381]. При  $n = 1$   $Q$  вырождается до идеальной емкости. В случае  $n = 0, -1$  элемент  $CPE$  становится проводимостью ( $1/R$ ) и индуктивностью ( $L$ ) соответственно [87,112,331]. Использование элемента  $CPE$  в эквивалентной электрической схеме обусловлено неоднородностью исследуемой системы.

Рассчитанные значения параметров элементов ЭЭС (таблица 4.2) полностью согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (таблица 4.1). Тенденция снижения параметра  $Q$  элементов  $CPE_1$  и  $CPE_2$  у ингибиторсодержащего покрытия в сравнении с базовым ПЭО-покрытием означает, что вместе с увеличением геометрической толщины покрытия, импрегнированного 8HQ, и уменьшением диаметра пор возрастает толщина беспористого подслоя за счет осаждения частиц ингибитора коррозии внутри пористой части защитного покрытия. Увеличение сопротивления электролита в порах ( $R_1$ ) указывает на снижение диаметра каналов пор и общее уменьшение количества дефектов на поверхности покрытия. Отклонение величины параметра  $n$  в таблице 4.2 от 1 описывает уровень гетерогенности сформированных слоев.

После проведения потенциодинамической поляризации образцов, активирующей анодное растворение, величина модуля импеданса, измеренного на частоте  $f = 0,1$  Гц (рисунок 4.4б), составила для образца с ингибитором  $26 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ , что значительно превышает величину данного параметра для образцов без защитного слоя ( $0,13 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ) и с базовым ПЭО-слоем ( $1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ). Это дополнительно свидетельствует о сохранении повышенной коррозионной защиты ингибиторсодержащего покрытия по сравнению с другими поверхностными слоями (не содержащими ингибитор) после коррозионного воздействия в результате анодной поляризации.

EIS-спектры, представленные на диаграмме Боде (зависимость фазового угла от частоты, рисунок 4.4б), для базового ПЭО-слоя характеризуются одной ярко выраженной временной константой, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия, реализуемого при PDP-тесте. Импедансный спектр можно моделировать с использованием последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемы, включающей две  $R-CPE$ -цепочки (рисунок 4.5б), однако при этом точность расчета, характеризующаяся параметром ( $\chi^2$ ), снижается:  $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$  для ЭЭС с одной  $R-CPE$ -цепочкой (рисунок 4.5а),  $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-2}$  для ЭЭС с двумя  $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.5б). Для ингибиторсодержащего покрытия

EIS-спектр по-прежнему характеризуется двумя временными константами, что свидетельствует о более высоком коррозионном сопротивлении данного защитного слоя в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Частотный диапазон для второй временной константы, имеющей максимум фазового угла при  $-44^\circ$ , перемещается в направлении более высокой частоты (100 Гц), что говорит о снижении величины импеданса для самовосстанавливающегося защитного слоя в результате PDP-теста. Анализ результатов моделирования импедансных спектров (таблицы 4.2 и 4.3) указывает на то, что полное сопротивление базового ПЭО-слоя ( $R_1+R_2$ ) после поляризационного воздействия снижается более чем в 30 раз (с 29 до  $0,86 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ), для ингибиторсодержащего покрытия данная величина практически не изменяется ( $32 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  до поляризации и  $29 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  после). Это является следствием наличия у покрытия, импрегнированного 8HQ, дополнительных защитных свойств, активирующихся при интенсивном коррозионном воздействии агрессивной среды и препятствующих значительной деградации образца.

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была рассчитана по формуле

$$ЭИ = ((I_{C0} - I_{C+})/I_{C0}) \cdot 100 \%, \quad (4.2)$$

где  $I_{C0}$  и  $I_{C+}$  – плотность тока коррозии ( $\text{А}/\text{см}^2$ ), рассчитанная по потенциодинамической кривой, для образца с ПЭО-покрытием без ингибитора и с ингибитором соответственно. Значение ЭИ было равно 75 %.

Установленная величина плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор (таблица 4.1), на 3 порядка ниже значения соответствующего параметра для сплава без защитного слоя. Величина полного сопротивления переменному току (модуля импеданса, измеренного на низкой частоте 0,1 Гц) на 2 порядка превышает значение для образца без покрытия. После потенциодинамической поляризации величина комплексного сопротивления снижается, однако по-прежнему остается на 2 порядка выше для магниевового сплава с ингибиторсодержащим покрытием по сравнению с необработанным сплавом.

Для установления скорости коррозионной деградации с помощью волюмометрического анализа образцы размером  $10 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}$  (общая площадь поверхности  $2,6 \text{ см}^2$ ) выдерживали в коррозиметре, заполненном 3 % раствором NaCl. Скорость деградации для образцов с импрегнированным 8-оксихинолином защитным покрытием, оцененная согласно уравнению (2.9), через 40 сут пребывания в 3 % растворе хлорида натрия, была равна  $0,117 \text{ мм}/\text{год}$ , для сплава с базовым ПЭО-

покрытием – 0,141 мм/год, а для сплава МА8 без защитного слоя – 1,038 мм/год. Сравнение этих величин указывает на снижение коррозионной активности сплава магния на порядок в результате формирования покрытия, содержащего 8HQ, относительно образца без покрытия и на 17 % – относительно образца с базовым ПЭО-слоем.

Таким образом, разработан способ формирования на поверхности магниевое сплава ингибиторсодержащего защитного покрытия [366]. Из анализа вышеприведенных экспериментальных данных, выполненных с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, потенциодинамической поляризации и измерения объема выделившегося водорода, можно заключить, что импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах. Покрытие, содержащее ингибитор, проявляет улучшенные защитные свойства ( $R_p = 420 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ;  $I_c = 86 \text{ нА/см}^2$ ) при воздействии коррозионно-активной хлоридсодержащей среды. Плотность тока коррозии для такого покрытия на 3 порядка ниже, а значение модуля импеданса на два порядка выше, чем для образца без покрытия. Результаты анализа электрохимических параметров пористой и беспористой частей антикоррозионного слоя, рассчитанных до и после поляризации, свидетельствуют о высоких защитных свойствах ингибиторсодержащего покрытия. Данные свойства проявляются и при интенсивном коррозионном воздействии 3 % раствора NaCl, они предотвращают значительное разрушение материала. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными различными научными группами, работающими с ингибиторами коррозии, такими как 8-оксихинолин [114,115,117,118,120,382].

#### **4.2 Локальная коррозия сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием:**

##### **кинетика, механизм и защита**

Известно, что поры и различные дефекты, присутствующие в покрытиях или возникшие в течение срока службы, создают пути для коррозионной среды, инициирующей коррозионные процессы на поверхности металла [40–42,144,188,383,384]. Поэтому исследование защитных свойств покрытия с искусственным дефектом в присутствии ингибитора коррозии является лучшим способом для понимания и детального изучения процесса самовосстановления

поверхностных слоев. Для изучения в агрессивной среде интенсивности ингибирования коррозионного процесса самозалечивающегося защитного слоя с искусственно сформированным дефектом была использована система SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (USA).

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

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

Активная антикоррозионная защита, обеспечиваемая ингибиторсодержащими покрытиями, была испытана в области искусственно созданного дефекта. Дефекты формировали для инициации локальной коррозионной активности и мониторинга процесса деградации при погружении материала в агрессивный раствор NaCl [106,383,385].

Перед проведением электрохимических испытаний на поверхности базового и самовосстанавливающегося покрытий был сформирован дефект в виде царапины на установке Revetest-RST (рисунок 4.6). Скретч-тестирование проведено с помощью алмазного индентора Роквелла при постоянной скорости перемещения индентора 1 мм/мин и нагрузке 8 Н. Длина полученного дефекта на поверхности ПЭО-покрытия была 2 мм, глубина царапины, установленная профилометром, – 20 мкм, ширина – 250 мкм. Для полной сопоставимости полученных результатов геометрические пропорции царапины (глубина, длина и ширина) на ингибиторсодержащем покрытии и базовом ПЭО-слое были идентичны.

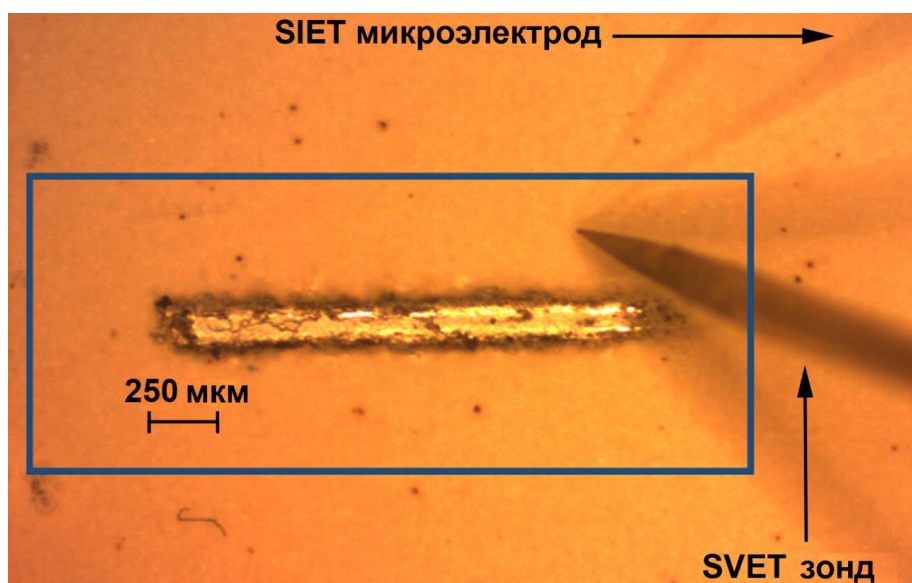


Рисунок 4.6. Искусственный дефект на поверхности базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8. Контур обозначает исследуемую область

Чтобы оценить степень подавления коррозионной активности на микроуровне в области дефекта на ингибиторсодержащем покрытии по сравнению с базовым ПЭО-слоем, были проведены локальные электрохимические измерения [386]. Для изучения кинетики и механизма самовосстановления и защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия использованы методы SVET и SIET, поскольку данные технологии позволяют получить детальную информацию о типе процесса коррозии на границе раздела гетероструктура/электролит [387–391].

На рисунке 4.7 представлены СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения ингибиторсодержащего покрытия. Морфология поверхности и толщина полученного покрытия были установлены с помощью анализа СЭМ-изображения поперечного шлифа. Поперечное сечение ПЭО-покрытия готовили методом шлифовки и полировки образца (методика описана в разделе 2.4). Анализ показал, что средняя толщина покрытия, 16 мкм, не изменилась после введения в его пористую часть ингибитора коррозии. Поверхность композиционного покрытия является однородной, имеет пористую структуру, которая служит в качестве контейнера для ингибитора.

С целью проведения сравнительного анализа вначале была исследована область с искусственно созданным дефектом базового ПЭО-покрытия. Процесс коррозии начался сразу после взаимодействия дефектной области с 0,05 М раствором NaCl. Спустя 2 ч пребывания образца в агрессивной среде была зафиксирована методом SVET локальная анодная зона в левой части дефектной области (рисунок 4.8).

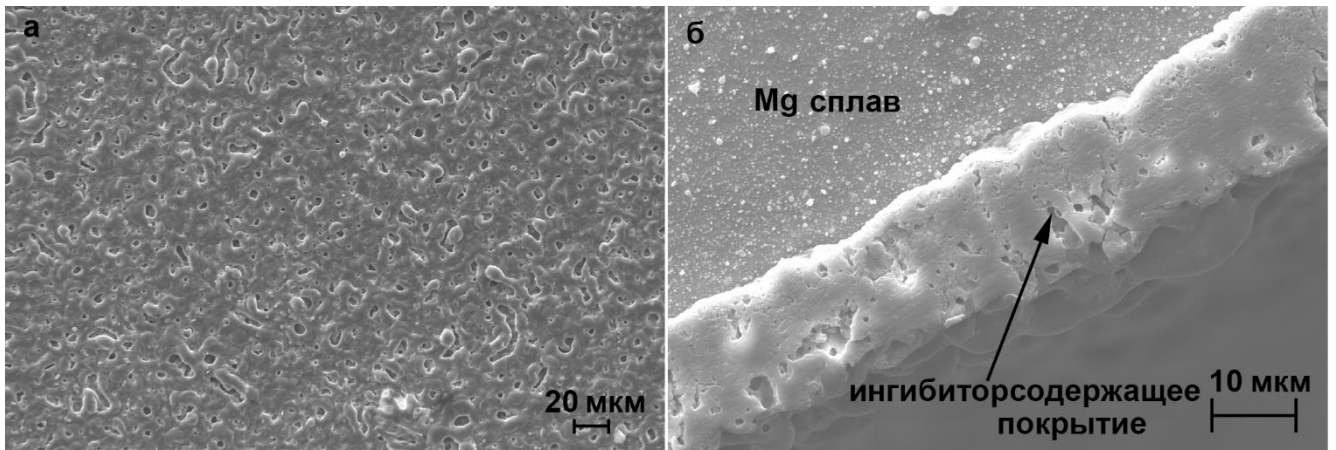


Рисунок 4.7. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ингибиторсодержащего покрытия. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40

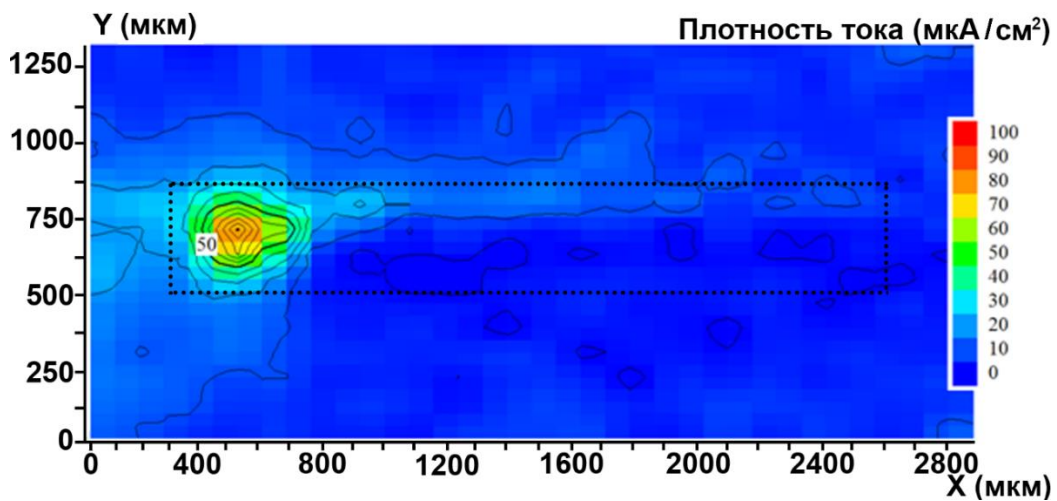


Рисунок 4.8 – Карта SVET, отражающая распределение локальной плотности тока по поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной областью (зона царапины обозначена пунктиром) спустя 2 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Локальная анодная зона (зона с более высокими значениями плотности тока, красно-оранжевая) находится с левой стороны зоны дефекта. Исследуемая зона отмечена контуром на рисунке 4.6

Следует отметить, что в неповрежденной зоне может происходить деструкция ПЭО-слоя, так как в его состав входит MgO, неустойчивое соединение, в водных средах переходящее в Mg(OH)<sub>2</sub>. Данный процесс обуславливает постепенное растворение поверхностного слоя базового ПЭО-покрытия и дальнейшее коррозионное разрушение магниевого сплава. Процесс коррозии сплава также может быть вызван наличием микродефектов в пористой части ПЭО-слоя.

Активацию коррозионного процесса для образца с ингибиторсодержащим покрытием на правом участке дефектной области зарегистрировали технологией SVET спустя 4 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде (рисунок 4.9). Было установлено формирование анодной зоны.

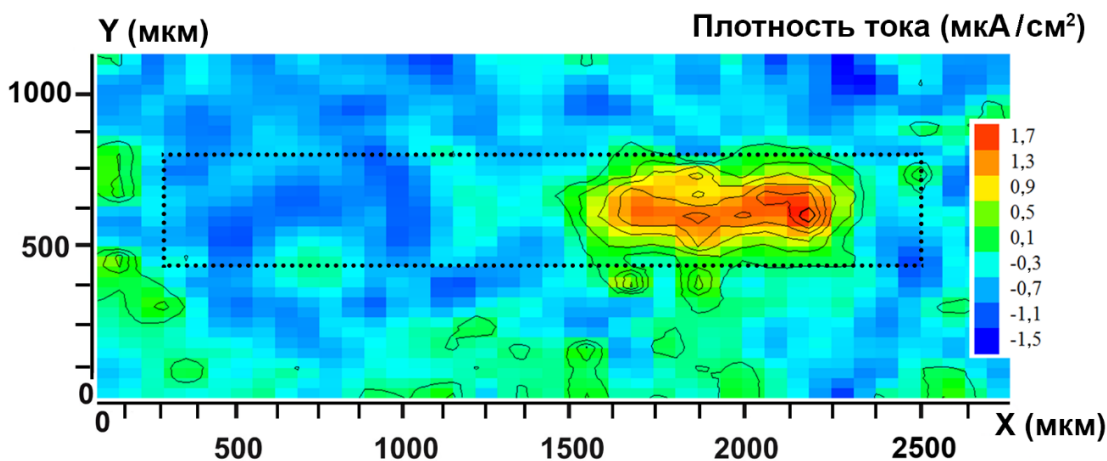


Рисунок 4.9 – Карта SVET по распределению локальной плотности тока на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной зоной (зона царапины обозначена пунктиром) спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Красно-оранжевая зона – анодная область с более высокими значениями плотности тока

По данным SVET, для магниевого сплава с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4.8) спустя 2 ч экспонирования в коррозионной среде максимальная разница значений плотности тока ( $\Delta i_{max}$ ) между катодными и анодными зонами (областями с низкими и высокими значениями плотности тока соответственно) составила 100 мкА/см<sup>2</sup>. Для самовосстанавливающегося покрытия интенсификация коррозионного процесса (формирование анодной зоны) произошла только спустя 4 ч экспонирования (рисунок 4.9). Разность плотности тока между катодной и анодной зонами была равна  $\Delta i_{max} = 3,2$  мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 4.9).

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

С помощью технологии SIET на базовом ПЭО-покрытии в области царапины было зарегистрировано формирование микрогальванопары спустя 2 ч воздействия

агрессивной среды на образец (рисунок 4.10). Правая часть дефектной зоны выступает в роли локального катода (область с более высокими значениями pH), левая – в роли локального анода (область с меньшими значениями pH).

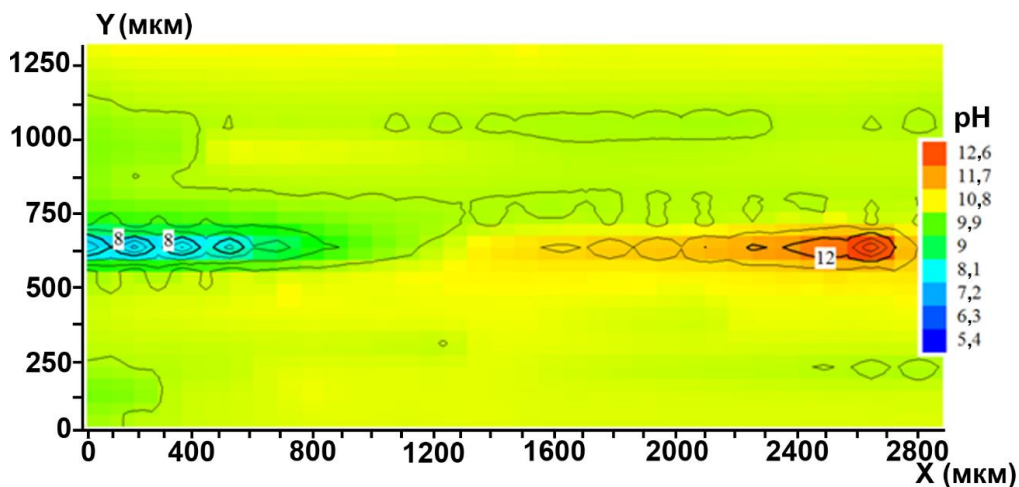


Рисунок 4.10 – Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной зоной спустя 2 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl. Произошло формирование микрогальванопары. Красно-оранжевая зона – катодная область, синяя – анодная

Реакция восстановления водорода из воды служит основным катодным процессом (4.3), приводящим к локальному подщелачиванию среды, в результате чего pH раствора повышается до 12,6, согласно экспериментальным результатам, полученным методом SIET.



В анодной области реализуется окисление магниевого сплава (4.4):



Снижение pH в локальной анодной зоне до значения  $<8$  (рисунок 4.10) объясняется реакцией растворения и гидролиза магния:

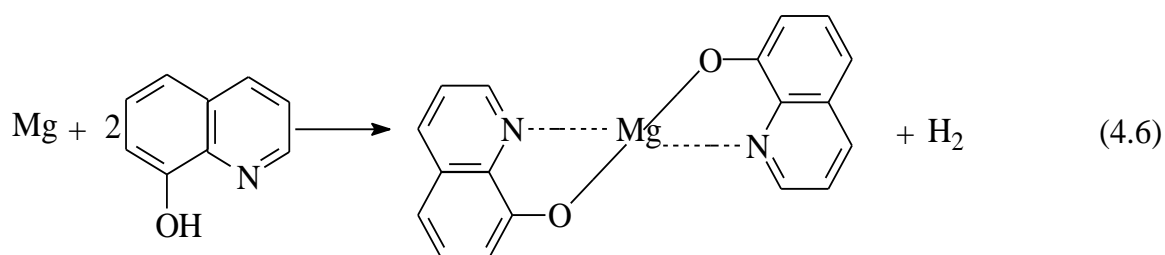


Учитывая, что величина pH в дефектной зоне базового ПЭО-слоя достигает 12 (рисунок 4.10), в самозалечивающемся покрытии ингибитор коррозии, адсорбированный на поверхности и в порах близлежащего неповрежденного ПЭО-слоя, будет интенсивнее растворяться и взаимодействовать с ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , так как растворимость 8HQ увеличивается в щелочных средах [87,106].

Повышение защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия обусловлено реакцией 8HQ с ионами магния, образованными по реакции (4.4), с формированием внутрикомплексного хелатного соединения, а именно оксихинолината магния  $\text{MgQ}_2$ ,



защищающего ПЭО-слой от прямого коррозионного воздействия агрессивной среды (обобщенная реакция (4.6)). 8HQ слабо растворим в водных растворах при  $\text{pH} = 7$  и в результате импрегнации ПЭО-слоя осаждается на поверхности и в порах покрытия, где находится в исходном состоянии. Химическая реакция 8HQ с ионами магния реализуется после повреждения покрытия (формирования микродефектов) в ходе процесса коррозии и осуществляется по обозначенному выше механизму с образованием малорастворимого хелатного комплекса. Изменения  $\text{pH}$  в зоне дефекта – в анодной (4.4, 4.5) и в катодной областях (4.3) повышают растворимость 8-оксихинолина и обеспечивают его взаимодействие с ионами  $\text{Mg}^{2+}$  (4.6):



Спустя 4 ч выдержки образца с самозалечивающимся покрытием в 0,05 М растворе NaCl методом SIET в области царапины (анодный участок) было зарегистрировано более высокое значение  $\text{pH}$  по сравнению с бездефектным участком ингибиторсодержащего покрытия (катодными областями) (рисунок 4.11). Полученный результат вызван реакцией ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , выделившихся при анодном процессе деструкции сплава (4.4) с адсорбированным в порах и на поверхности защитного слоя 8HQ по обобщенной реакции (4.6). Высокие значения  $\text{pH}$  объясняются присутствием ионов  $\text{OH}^-$ , образованных при катодном процессе коррозии магния (4.3). Взаимодействие ионов магния с 8HQ по реакции (4.6) создает избыток несвязанных гидроксид-ионов в зоне дефекта, в то время как на поверхности базового ПЭО-покрытия (без 8HQ) ионы Mg связывают гидроксид-ионы и, следовательно, не могут предотвратить снижение  $\text{pH}$  (4.5).

Невысокая величина  $\Delta\text{pH} = 0,6$  между точками экстремума в анодной и катодной зонах сплава с самозалечивающимся покрытием (рисунок 4.11) при экспонировании в 0,05 М растворе NaCl по сравнению с начальным значением  $\Delta\text{pH} = 7,2$  для базового ПЭО-покрытия (рисунок 4.10) указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с покрытием, импрегнированным ингибитором. Данный результат обусловлен взаимозависимостью параллельных реакций (4.3) и (4.4): при медленном окислении магния (4.4) за счет импрегнирования 8HQ в покрытие скорость эмиссии  $\text{OH}^-$  в

коррозионную среду (4.3) также не будет высокой и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.

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

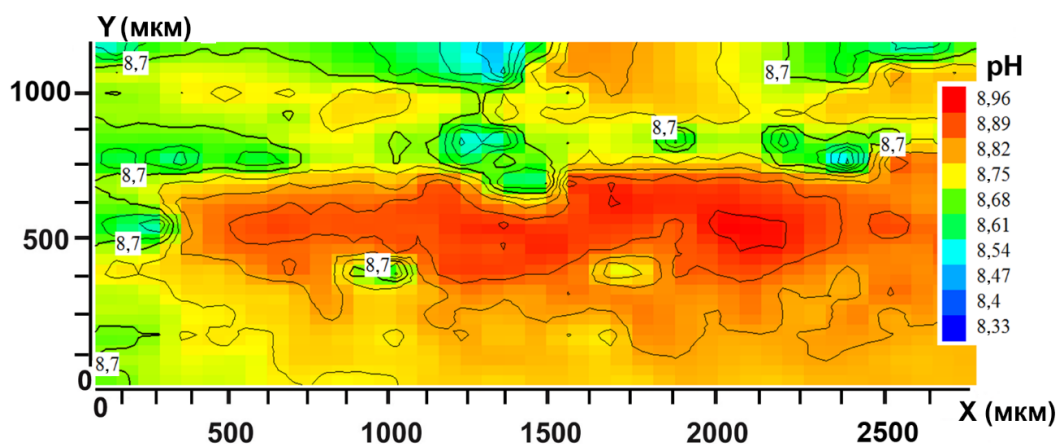


Рисунок 4.11 – Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч экспонирования в 0,05 М растворе NaCl. Катодные зоны отмечены синим, зеленым и желтым цветом.

Анодная зона – область с более высокими значениями pH

Основными химическими реакциями, реализующимися в процессе коррозии и самозалечивания, являются (4.3)–(4.6). Среди них катодная реакция выделения водорода (4.3), за которой следуют процесс подщелачивания среды (выделение гидроксид-ионов) и анодная реакция растворения магния (4.4). Это стандартный процесс, происходящий в зоне дефекта для базового ПЭО-покрытия. Усиление защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия является результатом образования  $\text{MgQ}_2$  в зоне дефекта (анодные участки). Данные процессы на поверхности покрытий в хлоридсодержащих средах подтверждены методами SVET и SIET. В таких средах в области дефекта могут происходить и другие химические реакции, но, согласно литературным данным [9,154] и результатам предыдущих исследований [131], эти реакции не оказывают существенного влияния на основной процесс коррозии магния и его сплавов.

Деградация локальной анодной зоны была подтверждена данными оптической микроскопии (рисунок 4.12) (левая часть зоны дефекта). Следует отметить, что спустя

18 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде методом SVET зарегистрировано снижение электрохимической активности в дефектной зоне, что связано со снижением скорости коррозионного процесса за счет пассивации материала, формирования пленки продуктов коррозионного разрушения материала, состоящей преимущественно из  $Mg(OH)_2$ . Полученный результат может быть также обусловлен увеличением глубины дефектной области в результате интенсивного растворения магниевого сплава, что теоретически могло вызвать снижение чувствительности метода SVET к определению локальной плотности тока за счет увеличения расстояния между зондом и поверхностью образца. Однако с помощью технологии SIET, обладающей более высокой чувствительностью для установления коррозионного поведения материала на микроуровне, было зафиксировано изменение значений локального pH.

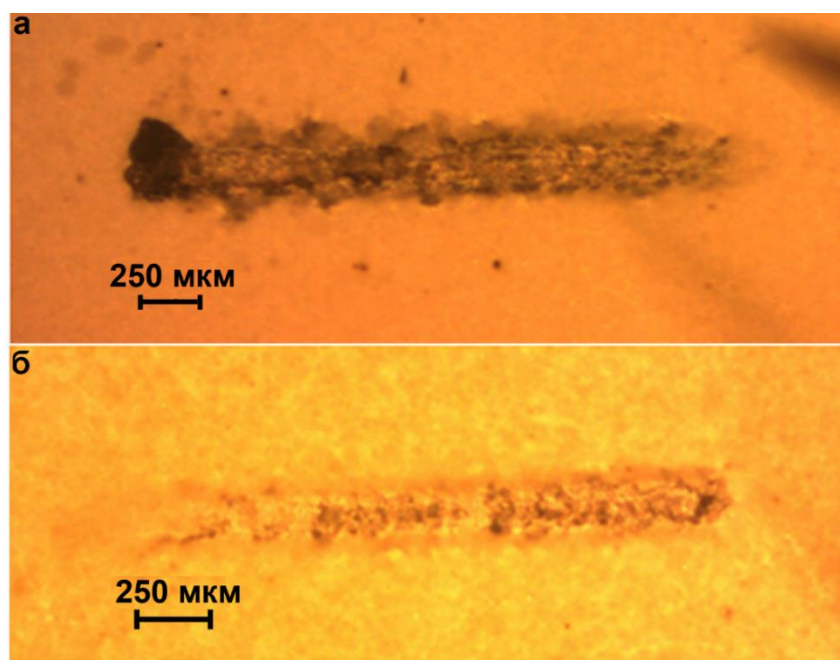


Рисунок 4.12 – Оптическое изображение поверхности образцов с дефектом в базовом ПЭО-слое (а) и в самозалечивающемся покрытии (б) спустя 24 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl

При сопоставлении оптических изображений образцов с покрытиями после 24 ч пребывания в хлоридсодержащем растворе (рисунки 4.12), можно заключить, что покрытие с ингибитором коррозии подверглось коррозионной деградации незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наибольшая деструкция в зоне дефекта наблюдается в ее правой области (рисунок 4.12б), что согласуется с результатом, полученным с использованием технологии SVET (рисунок 4.9). На данном

участке была зафиксирована зона локальной анодной активности, характеризующаяся высокими значениями локальной плотности тока.

Процесс коррозии, согласно данным SIET, на поверхности базового ПЭО-слоя начал равномерно развиваться по всей зоне дефекта после 30 ч выдержки образца, (рисунок 4.13). Значения pH во всей зоне дефекта были менее 8, т.е. вся эта область была анодной.

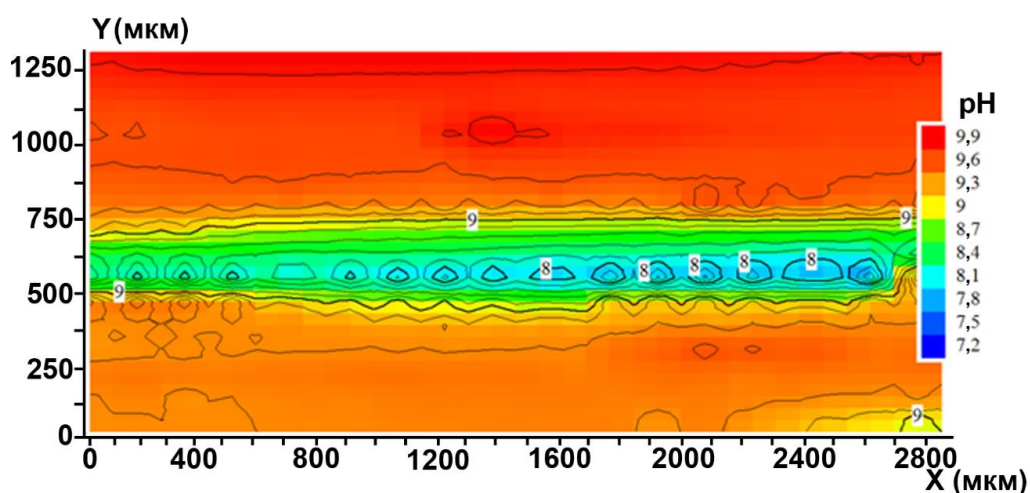


Рисунок 4.13 – Карта SIET по распределению pH по поверхности образца с дефектом в базовом ПЭО-покрытии спустя 30 ч пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl.

Вся зона дефекта стала анодной (синяя область)

У образца с ингибиторсодержащим покрытием спустя 30 ч выдержки величина локальной плотности тока в зоне дефекта возрастает до  $6 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 4.14а). Интенсификация коррозионной активности наблюдается по всему дефектному участку (зеленая, желтая и красная зоны) с локализацией анодной области в левой части царапины (желтая область). Судя по значениям локального pH, полученным методом SIET, электрохимическая активность в зоне дефекта ингибируется 8-оксихинолином, так как в зоне царапины по-прежнему регистрируется подщелачивание среды. Отметим, что на этом этапе выдержки образца в результате аккумуляции  $\text{OH}^-$  верхний предел pH увеличился всего на 0,77 по сравнению с таковым для образца через 4 ч пребывания в растворе (9,73 (рисунок 4.14б) против 8,96 (рисунок 4.11)). Величина  $\Delta\text{pH}$  равна 0,56 против  $\Delta\text{pH} = 2,7$  для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 4.13), что свидетельствует о более низкой скорости коррозионных процессов, вызывающих деструкцию материала (реакции 4.3, 4.4), в области дефекта самозалечивающегося покрытия.

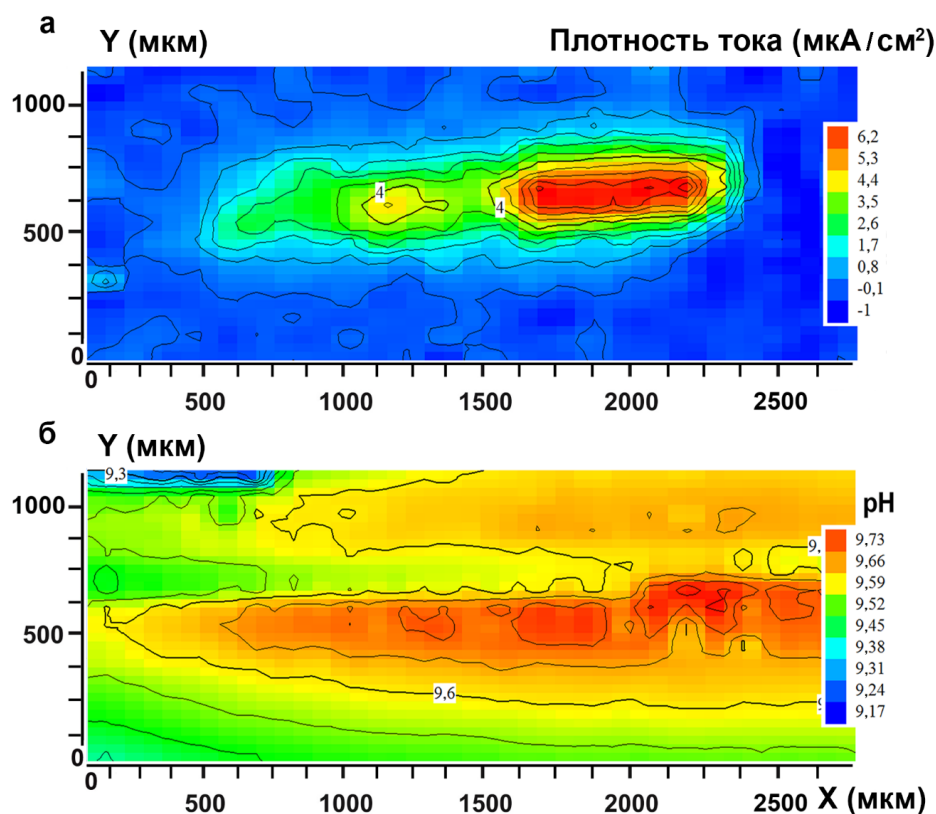


Рисунок 4.14 – Карты SVET (а) и SIET (б) распределения значений локальных плотности тока и pH по поверхности образца с дефектом в ПЭО-покрытии, пропитанном ингибитором коррозии, спустя 30 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Процесс коррозии начал развиваться более интенсивно по всей длине дефекта

Как следует из анализа экспериментальных результатов, полученных методом SVET (рисунок 4.15), в локальной анодной зоне искусственно сформированного дефекта на поверхности ингибиторсодержащего покрытия наблюдается постепенное увеличение коррозионной деградации (увеличение плотности тока со временем выдержки). Тем не менее максимальная плотность тока для самовосстанавливающегося покрытия спустя 7 сут выдержки достигает всего 12 мкА/см<sup>2</sup>, в то время как для образца с базовым ПЭО-слоем уже после 2 ч пребывания в агрессивной среде значение локальной плотности тока в зоне дефекта было равно 100 мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 4.8). Таким образом, по данным SVET, в результате импрегнирования покрытия ингибитором интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности самовосстанавливающегося покрытия снизилась в сравнении с базовым ПЭО-слоем в 8 раз.

Данные по распределению значений локальной плотности тока, полученные по технологии SVET, находятся в согласии с результатами оптической микроскопии (рисунок 4.16), отражающей частичную деструкцию магниевого сплава в области

дефекта в результате агрессивного действия хлоридсодержащей среды. В ходе выдержки образца область коррозионного разрушения увеличивается, тем не менее скорость деградации материала образца с ингибиторсодержащим покрытием существенно ниже по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 4.12).

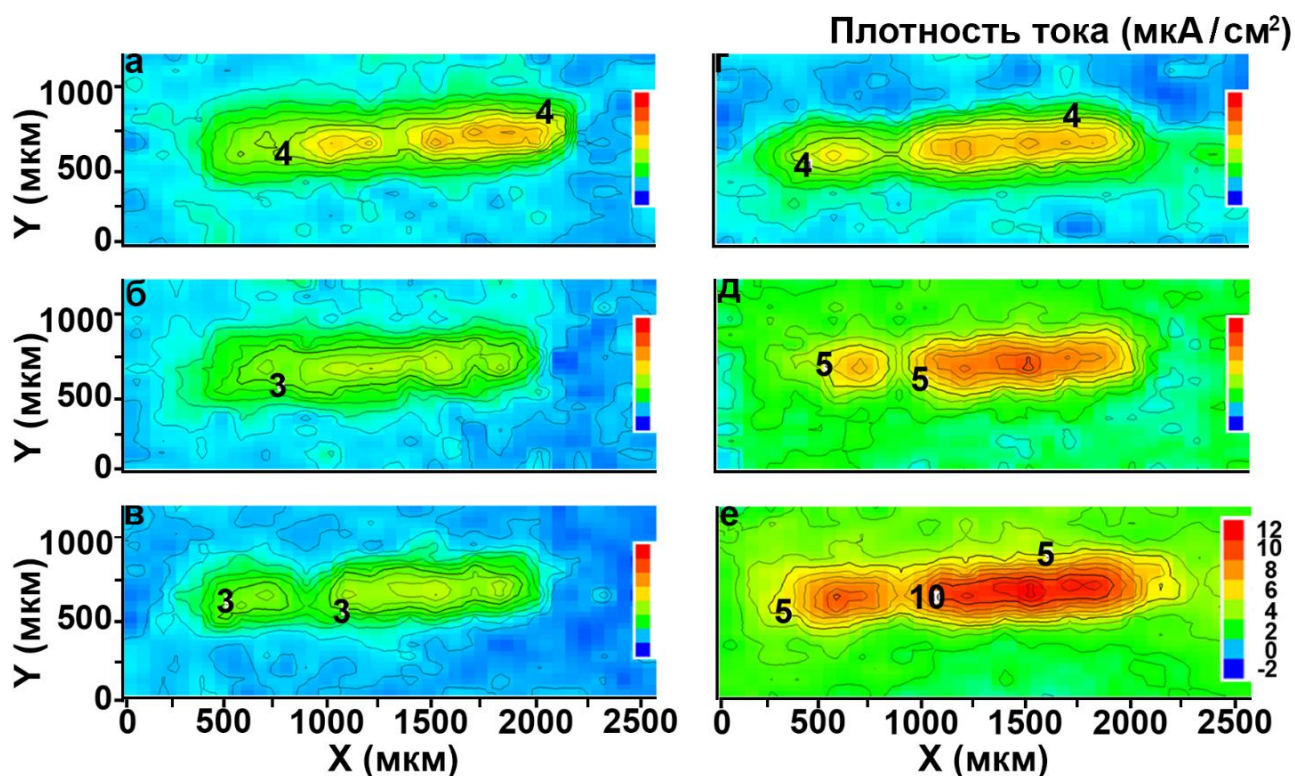


Рисунок 4.15 – Картирование методом SVET, представляющее динамику распределения значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после пребывания в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). С увеличением времени выдержки образца увеличиваются значения плотности тока в локальной анодной области искусственно созданного дефекта (центральная часть карт)

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия в течение 7 сут выдержки образца в коррозионно-активной среде (рисунок 4.17) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8HQ даже после недельной выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Зона дефекта по-прежнему является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца, что указывает на защиту ингибитором анодного участка поверхности от коррозии. Величина  $\Delta\text{pH}$  по поверхности образца равна 1,2, что свидетельствует о реализации эффекта самозалечивания в области искусственно сформированного дефекта после 7 сут пребывания в агрессивной среде.

Для ПЭО-покрытия, не импрегнированного ингибитором коррозии, спустя 2 ч выдержки в 0,05 М растворе хлорида натрия величина  $\Delta pH$  составила 7,2, что в 6 раз превышает значение данного параметра для самовосстанавливающегося покрытия через 7 сут. Причина сравнения параметров локальных плотности тока и pH в различных временных диапазонах для базового и самозалечивающего покрытий обусловлена максимальной коррозионной активностью данных образцов при 2 ч и 7 сут выдержки соответственно.

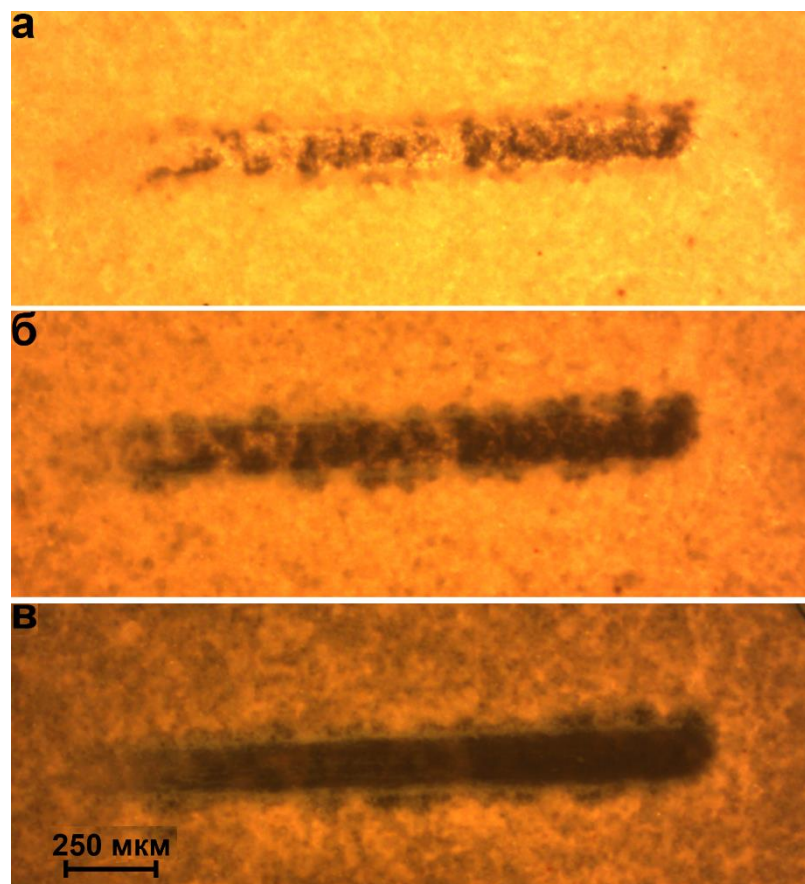


Рисунок 4.16. Фотографии, отражающие коррозионное разрушение в области дефекта на образце с самозалечивающимся покрытием после пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 (а), 4 (б), 7 (в) сут

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

начала коррозионного процесса глубина царапины на обоих покрытиях была одинакова – 20 мкм.

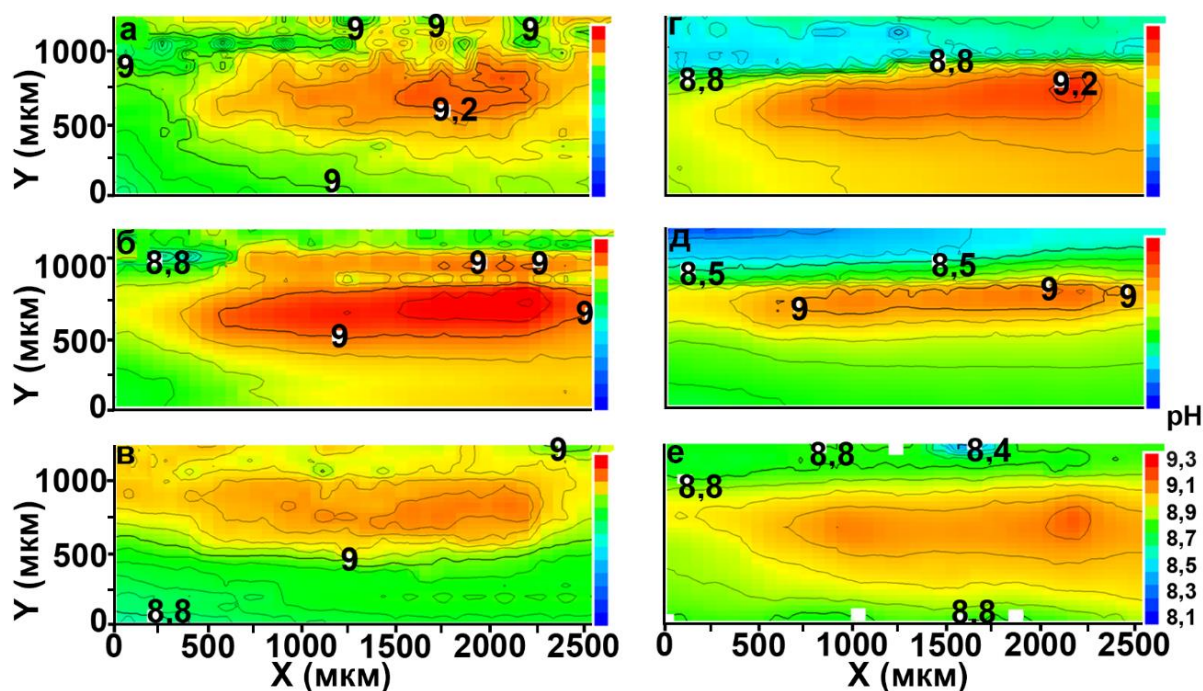


Рисунок 4.17 – Картирование методом SIET, представляющее динамику распределения значений локального pH для образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после выдержки в 0,05 М растворе NaCl в течение 2 сут (а), 3(б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е).

Зона дефекта (центральная часть карт SIET) стала более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью покрытия

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

Таким образом, результаты, полученные локальными сканирующими методами, показывают, что импрегнация ПЭО-слоя ингибитором обеспечивает покрытию защитные антикоррозионные свойства и функции самовосстановления при повреждении



и эксплуатации в коррозионно-активной среде. С помощью метода SVET на основании определения разницы значений плотности тока между катодными и анодными участками установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина (3 г/л), ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает в условиях коррозионного воздействия окружающей среды (0,05 М раствор NaCl) увеличение защитных характеристик покрытия в 30 раз (происходит снижение плотности тока с 100 мкА/см<sup>2</sup> до 3,2 мкА/см<sup>2</sup>) и предотвращает интенсивное разрушение материала. Методом SIET путем анализа характера распределения значений локального pH на поверхности образца установлен и изучен механизм процесса самовосстановления, основанный на активации и хелатировании в щелочной среде 8-оксихинолина, находящегося в составе ингибиторсодержащего покрытия.

#### **4.3 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов**

Выше (разделы 4.1 и 4.2) описано формирование самозалечивающегося покрытия на сплаве магния МА8 в силикатно-фторидном электролите с использованием метода ПЭО [87,106,325]. Установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав ингибитора коррозии – 8-оксихинолина, а также предложен механизм самовосстановления.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение способа защиты магниевого сплава путем формирования композиционного полимерсодержащего слоя, импрегнированного ингибитором коррозии 8HQ [392].

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

Предварительно сформировали две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в силикатно-фторидном (СФ) электролите, вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ) [194]. Покрытия были сформированы согласно методике, описанной в разделе 2.6.1.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе все образцы с ПЭО-слоем на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина согласно методике, представленной в разделе 2.6.3.

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

С этой целью после импрегнации ПЭО-слоя 8-оксихинолином поры ингибиторсодержащего покрытия контролируемо запечатывали полимером. Были сформированы два вида гибридных покрытий. Первый – с использованием однократной (1х) и трехкратной обработки (3х) суспензией ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) в изопропанол. Второй – путем однократного окунания в 6 % раствор поливинлиденфторида (ПВДФ) в N-метил-2-пирролидоне. Обработка ингибиторсодержащего покрытия полимером осуществлялась согласно методике, указанной в разделе 2.6.4. Исследуемые покрытия обозначены в работе как ПЭО + 8HQ, ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (1х), ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (3х), ПЭО + 8HQ + ПВДФ. Для установления эффективности действия ингибитора коррозии были также получены образцы с покрытиями, не импрегнированными 8HQ: ПЭО, ПЭО + УПТФЭ (1х), ПЭО + УПТФЭ (3х), ПЭО + ПВДФ.

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации исследовали взаимное влияние ингибитора и обработки указанными полимерами на защитные свойства покрытий, сформированных на сплаве магния МА8. Методами PDP и EIS были изучены электрохимические свойства образцов в 3 % растворе хлорида натрия с использованием электрохимической системы 12558WB. Для стабилизации электродного потенциала образцы перед проведением измерений выдерживали в электролите 15 мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ).

Импедансные спектры для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8-оксихинолином и обработанного полимером, обнаруживают повышение значений модуля импеданса  $|Z|$  во всем частотном диапазоне (рисунки 4.18,

4.19). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности обработки (таблица 4.4). Зависимость фазового угла  $\theta$  от частоты указывает на изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. В импедансных спектрах присутствуют две временные константы, отвечающие за внутренний беспористый и внешний пористый слой. В данной работе использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух  $R-CPE$  цепочек (рисунок 4.5б) [87]. Анализ расчетных параметров эквивалентных электрических схем (таблица 4.4) показывает существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при импрегнировании 8HQ. Сопротивление внешнего ( $R_1$ ) и внутреннего ( $R_2$ ) слоя покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев ( $Q$ ) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении ингибитора и полимера. Общее сопротивление ( $R_1+R_2$ ) для исследуемых композиционных слоев с 8HQ возрастает в 1,5–27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

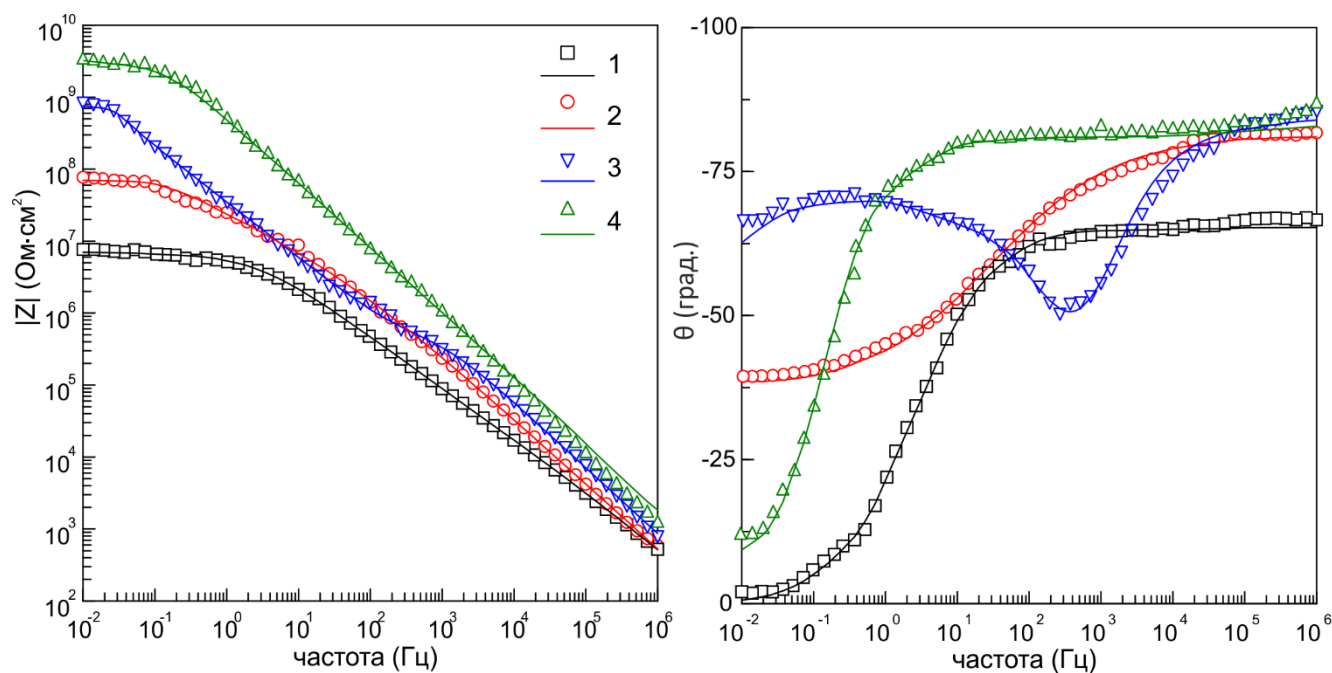


Рисунок 4.18 – Диаграммы Бode, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – ПЭО + УПТФЭ (1х), 2 – ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (1х), 3 – ПЭО + УПТФЭ (3х), 4 – ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (3х). Здесь и на рисунках 4.19–4.22 символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

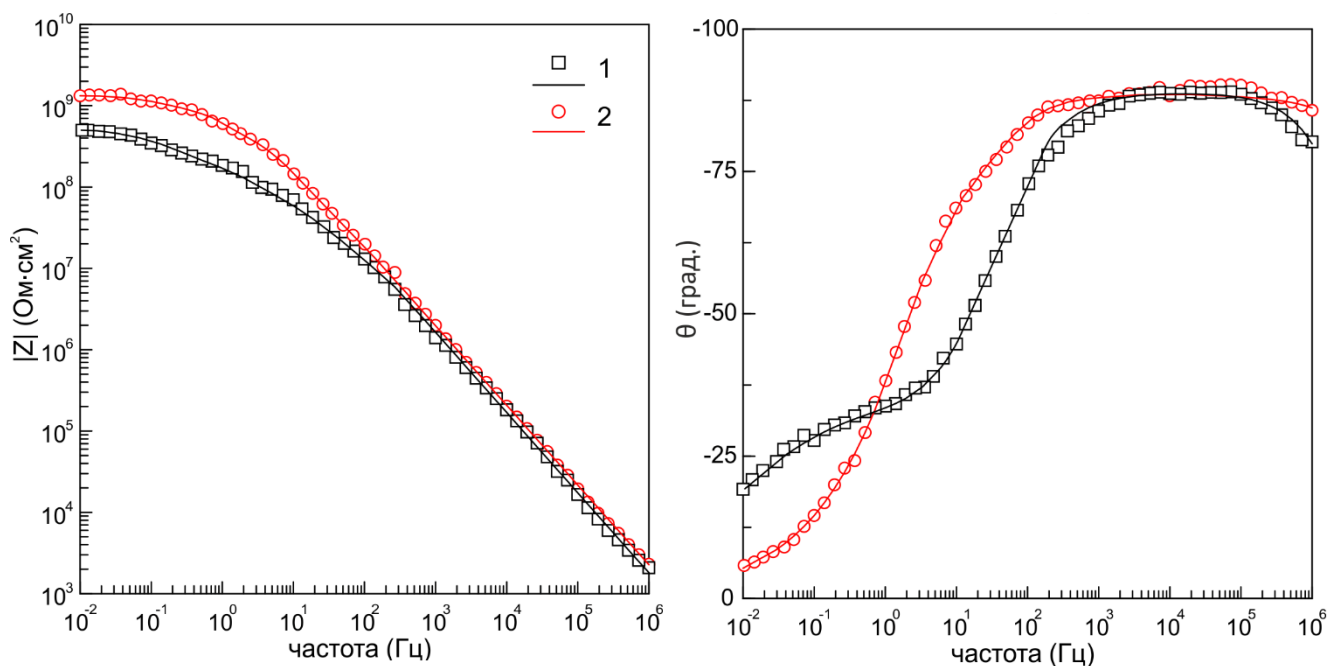


Рисунок 4.19. Диаграммы Бode, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – ПЭО + ПВДФ, 2 – ПЭО + 8HQ + ПВДФ

Таблица 4.4 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов из сплава магния МА8 с различными видами покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип покрытия	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,02 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
ПЭО+УПТФЭ(1x)	$2,3 \cdot 10^{-9}$	0,87	$1,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,67	$7,1 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^6$
ПЭО+8HQ+ +УПТФЭ(1x)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,91	$1,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,48	$1,9 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^7$
ПЭО+УПТФЭ(3x)	$6,2 \cdot 10^{-10}$	0,92	$5,7 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	0,78	$2,0 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^8$
ПЭО+8HQ+ УПТФЭ(3x)	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,99	$7,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,50	$3,4 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^9$
ПЭО+ПВДФ	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,99	$4,1 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	0,45	$1,2 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^8$
ПЭО+8HQ+ +ПВДФ	$9,6 \cdot 10^{-11}$	0,98	$2,5 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,46	$1,3 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$

Данные EIS для системы покрытий, сформированных в ГФ-электролите (рисунки 4.20–4.22), также демонстрируют положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев.

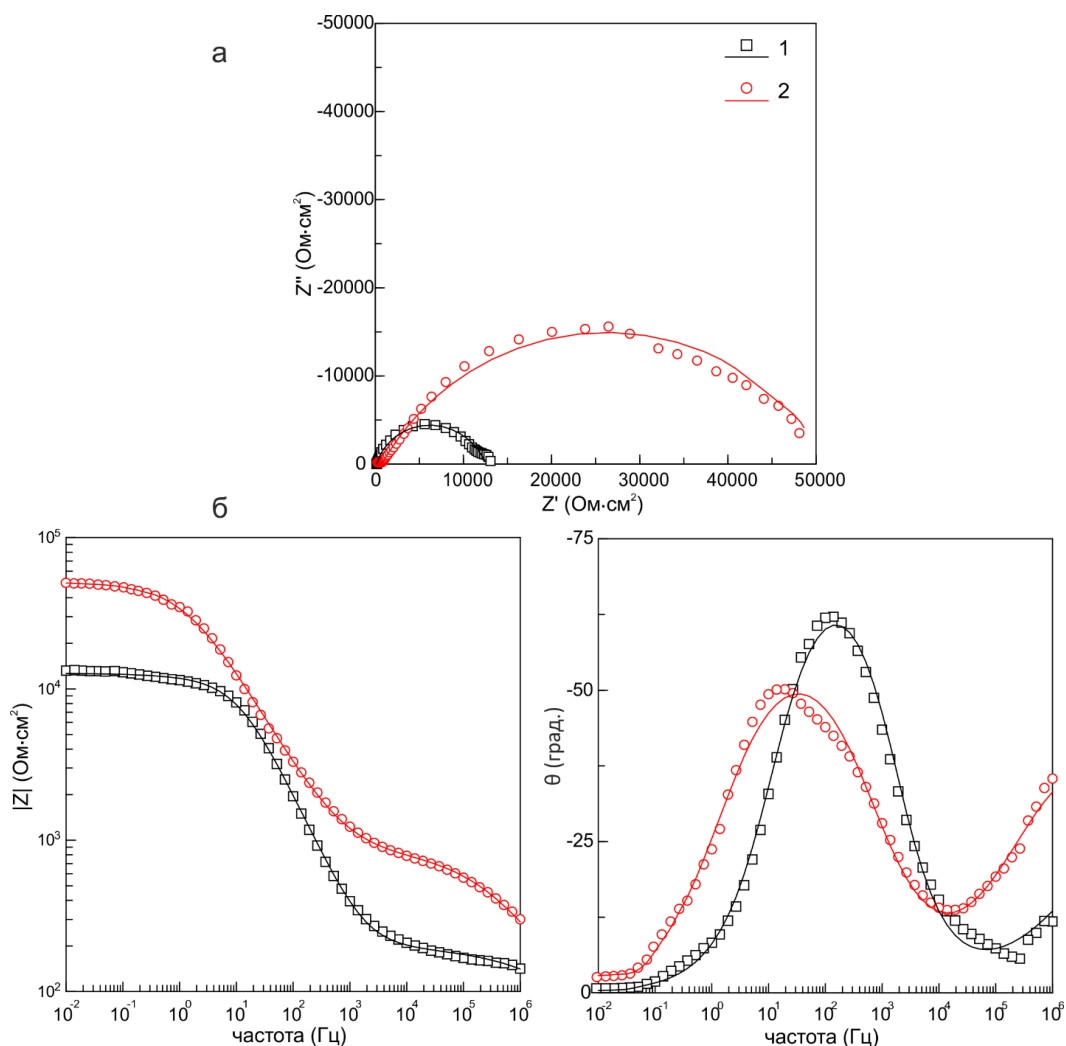


Рисунок 4.20 – Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием, сформированным в ГФ-электролите:

1 – ПЭО, 2 – ПЭО + 8HQ

8HQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза ( $|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  – до обработки,  $4,7 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  – после обработки), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (величины  $|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}}$  для соответствующей системы покрытий без добавления ингибитора и импрегнированных 8HQ указаны в таблице 4.5). При этом значение модуля импеданса  $|Z|_{f=0,02 \text{ Гц}}$  для ГФ-покрытия с ингибитором и однократной обработкой УПТФЭ выше значения данного параметра для ГФ-покрытия без ингибитора с трехкратной обработкой УПТФЭ. Данный результат не был зафиксирован для соответствующих покрытий в СФ-системе, что обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев, сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена на

рисунках 3.19, 4.7 и описана в работах [24,194]. Учитывая, что поры являются контейнером для ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от степени пористости покрытия [87,392].

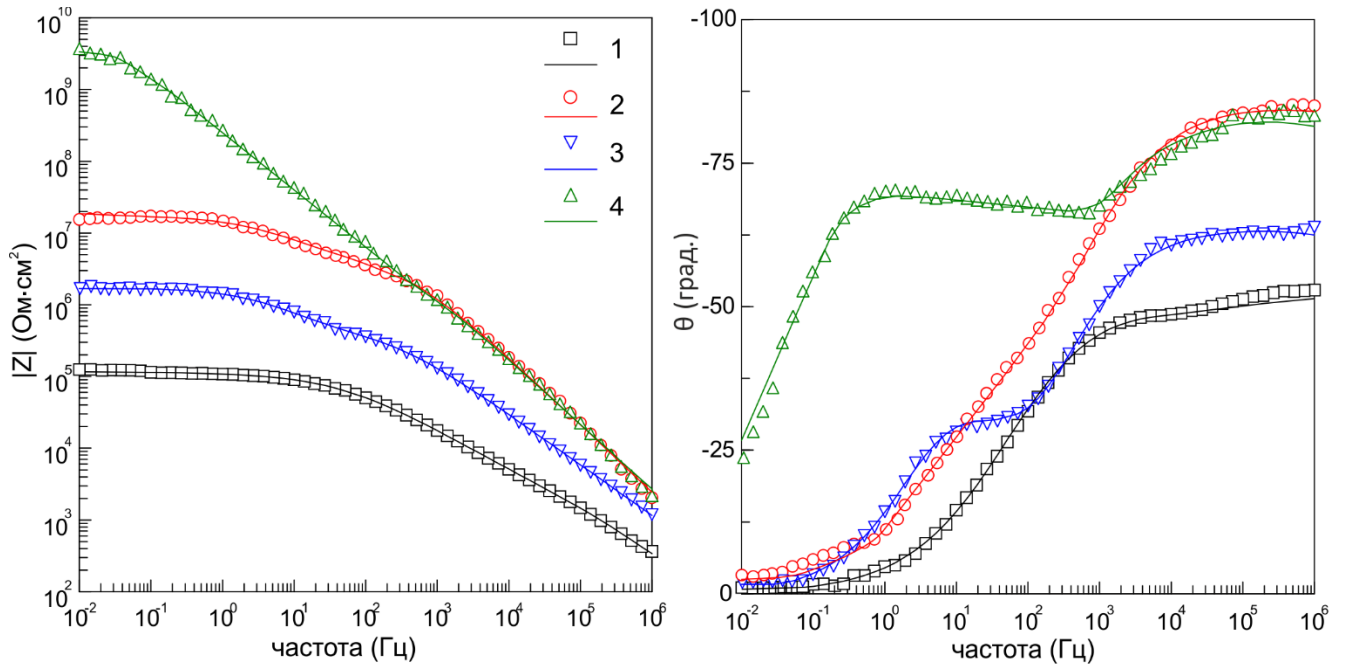


Рисунок 4.21 – Диаграммы Бode, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите:

1 – ПЭО + УПТФЭ (1х), 2 – ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (1х), 3 – ПЭО + УПТФЭ (3х),  
4 – ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (3х)

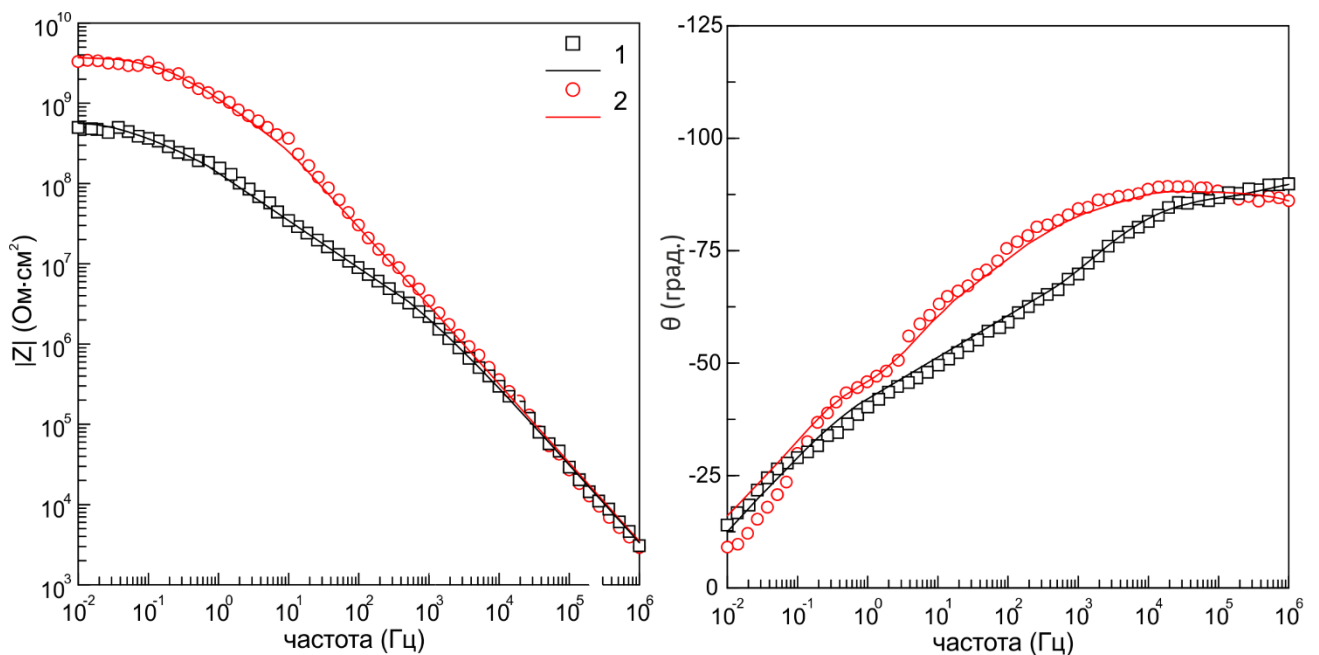


Рисунок 4.22 – Диаграммы Бode, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите:

1 – ПЭО + ПВДФ, 2 – ПЭО + 8HQ + ПВДФ

Импедансные спектры, приведенные на рисунках 4.20–4.22, были описаны с использованием последовательно-параллельной ЭЭС (рисунок 4.5б). Результат моделирования данных спектров представлен в таблице 4.5. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией улучшения антикоррозионных свойств и морфологии покрытий для композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита (таблице 4.4). Внедрение 8HQ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий ( $R_1+R_2$ ) от 4 до 2800 раз.

Таблица 4.5 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип покрытия	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,02}$ Гц, Ом·см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
ПЭО	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,46	$2,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,84	$1,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
ПЭО+8HQ	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,57	$8,0 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,68	$5,1 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$
ПЭО+УПТФЭ(1х)	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,75	$2,8 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,55	$1,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
ПЭО+8HQ+ УПТФЭ(1х)	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,94	$9,7 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	0,44	$1,8 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$
ПЭО+УПТФЭ(3х)	$1,3 \cdot 10^{-8}$	0,71	$4,5 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	0,69	$1,3 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$
ПЭО+8HQ+ УПТФЭ(3х)	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,90	$2,9 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^{-10}$	0,77	$4,9 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^9$
ПЭО+ПВДФ	$7,6 \cdot 10^{-11}$	0,97	$1,8 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,53	$8,1 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^8$
ПЭО+8HQ+ ПВДФ	$6,3 \cdot 10^{-11}$	0,98	$4,9 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,60	$5,5 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^9$

При проведении PDP-тестов образцы поляризовали от потенциала  $E = E_C - 300$  мВ до  $E_C + 500$  мВ. Потенциал коррозии  $E_C$ , токи коррозии  $I_C$  и тафелевские углы наклона анодного и катодного участков поляризационной кривой,  $\beta_a$  и  $\beta_c$  соответственно, были рассчитаны с использованием метода LEV. Результаты анализа кривых, полученных методом PDP (рисунки 4.23, 4.24), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8HQ находятся в зоне более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Ток коррозии для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями, сформированными в СФ (таблица 4.6)

и ГФ (таблица 4.7) электролитах, уменьшается в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно по сравнению с не содержащими ингибитор покрытиями. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии, наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

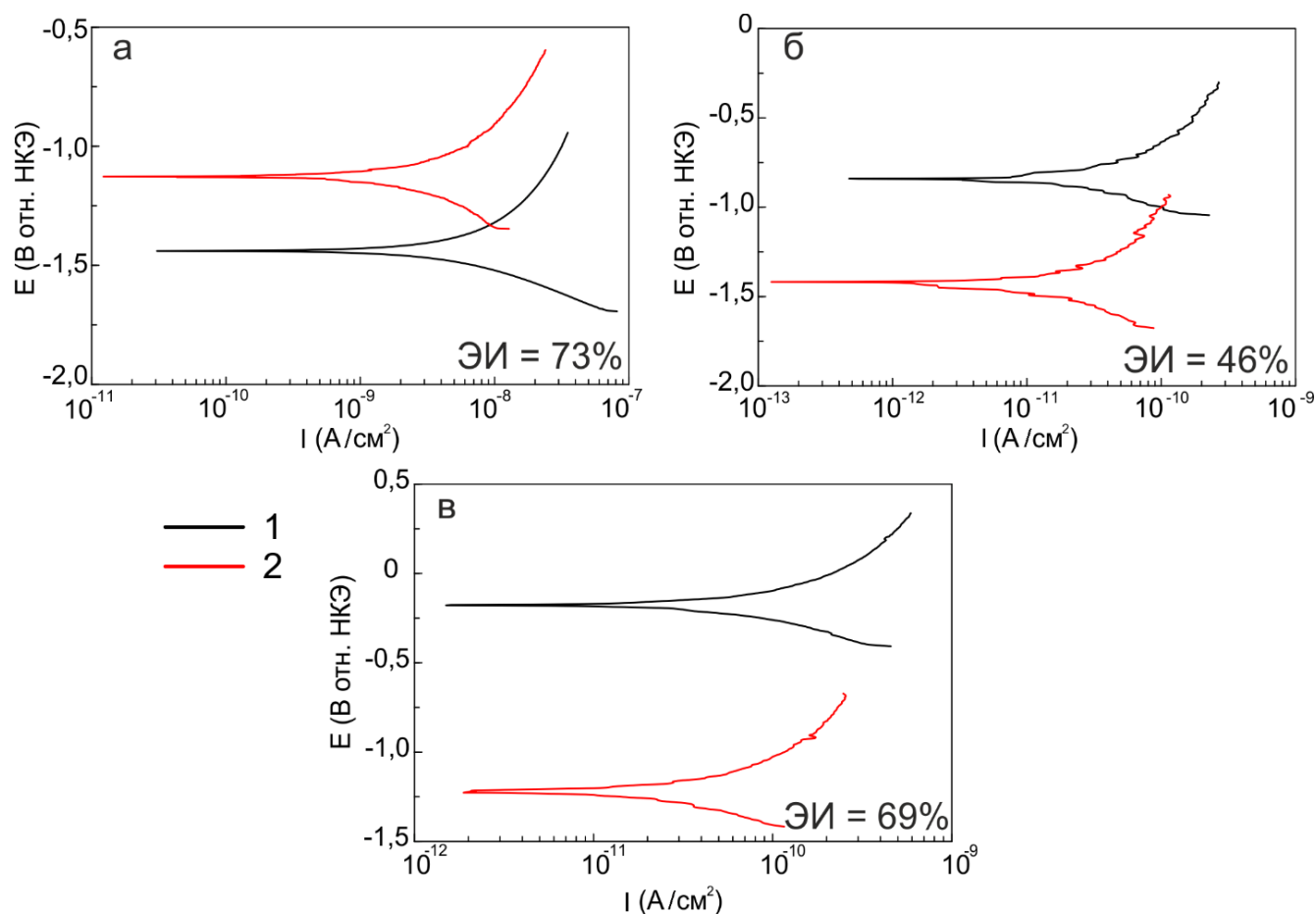


Рисунок 4.23 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: а – однократная обработка УПТФЭ, б – трехкратная обработка УПТФЭ, в – обработка ПВДФ; 1 – без 8HQ, 2 – с 8HQ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

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



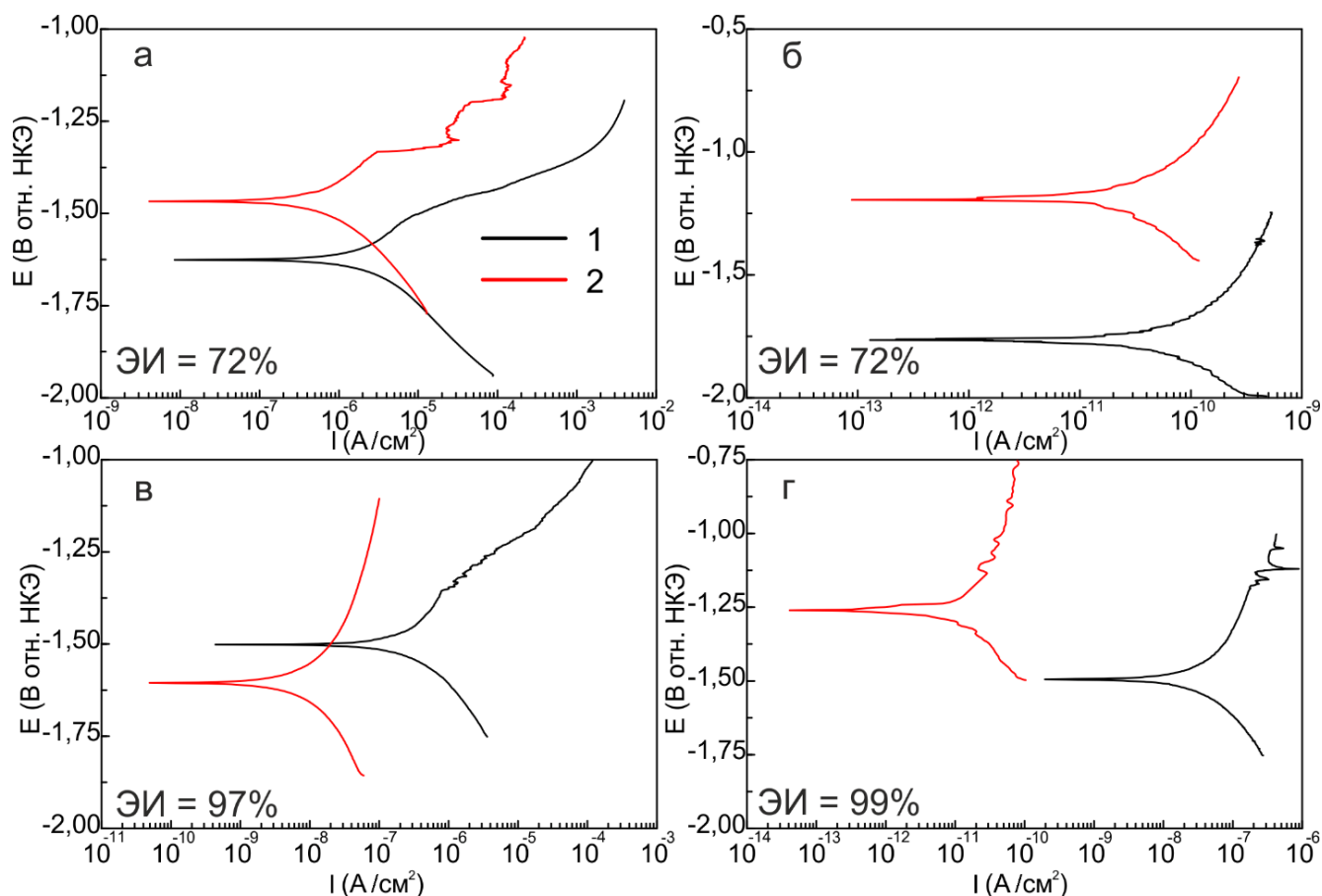


Рисунок 4.24 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: а – базовое покрытие, б – обработка ПВДФ, в – однократная обработка УПТФЭ, г – трехкратная обработка УПТФЭ; 1 – без 8НҚ, 2 – с 8НҚ.

ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Таблица 4.6 – Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип поверхности образца	$E_c$ , В отн. НКЭ	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/ декада	$-\beta_c$ , мВ/ декада
ПЭО+УПТФЭ(1х)	-1,44	$5,9 \cdot 10^{-9}$	373	213
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(1х)	-1,13	$1,6 \cdot 10^{-9}$	367	315
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-0,83	$1,8 \cdot 10^{-11}$	253	206
ПЭО+8НҚ+УПТФЭ(3х)	-1,43	$9,7 \cdot 10^{-12}$	242	275
ПЭО+ПВДФ	-0,18	$5,2 \cdot 10^{-11}$	300	253
ПЭО+8НҚ+ПВДФ	-1,12	$1,6 \cdot 10^{-11}$	242	235

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

Таблица 4.7 – Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип поверхности образца	$E_c$ , В отн. НКЭ	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/ декада	$-\beta_c$ , мВ/ декада
ПЭО	-1,62	$2,2 \cdot 10^{-6}$	182	166
ПЭО+8HQ	-1,47	$6,2 \cdot 10^{-7}$	182	166
ПЭО+УПТФЭ(1х)	-1,50	$3,3 \cdot 10^{-7}$	285	198
ПЭО+8HQ+УПТФЭ(1х)	-1,61	$9,2 \cdot 10^{-9}$	280	254
ПЭО+УПТФЭ(3х)	-1,49	$4,2 \cdot 10^{-8}$	385	271
ПЭО+8HQ+УПТФЭ(3х)	-1,24	$9,2 \cdot 10^{-12}$	353	282
ПЭО+ПВДФ	-1,76	$5,3 \cdot 10^{-11}$	290	285
ПЭО+8HQ+ПВДФ	-1,19	$1,5 \cdot 10^{-11}$	242	320

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

После потенциодинамической поляризации был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рисунок 4.25) на дифрактометре SmartLab. В составе покрытий, полученных в СФ- и ГФ-электролитах и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния ( $MgQ_2$ ), указывающего на взаимодействие ионов магния с 8HQ, в результате чего происходит улучшение защитных свойств в сравнении с образцами без добавления 8HQ. Остальные соединения ( $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, установлено, что 8HQ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевых сплавов МА8, обработанных методом ПЭО в двух различных электролитах, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого композиционного покрытия или его естественной деградации и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (рисунок 4.25). Это подтверждает результаты разделов 4.1, 4.2 и работ [87,106]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в поврежденных областях. Действие 8HQ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как  $Cl^-$  и  $OH^-$ .

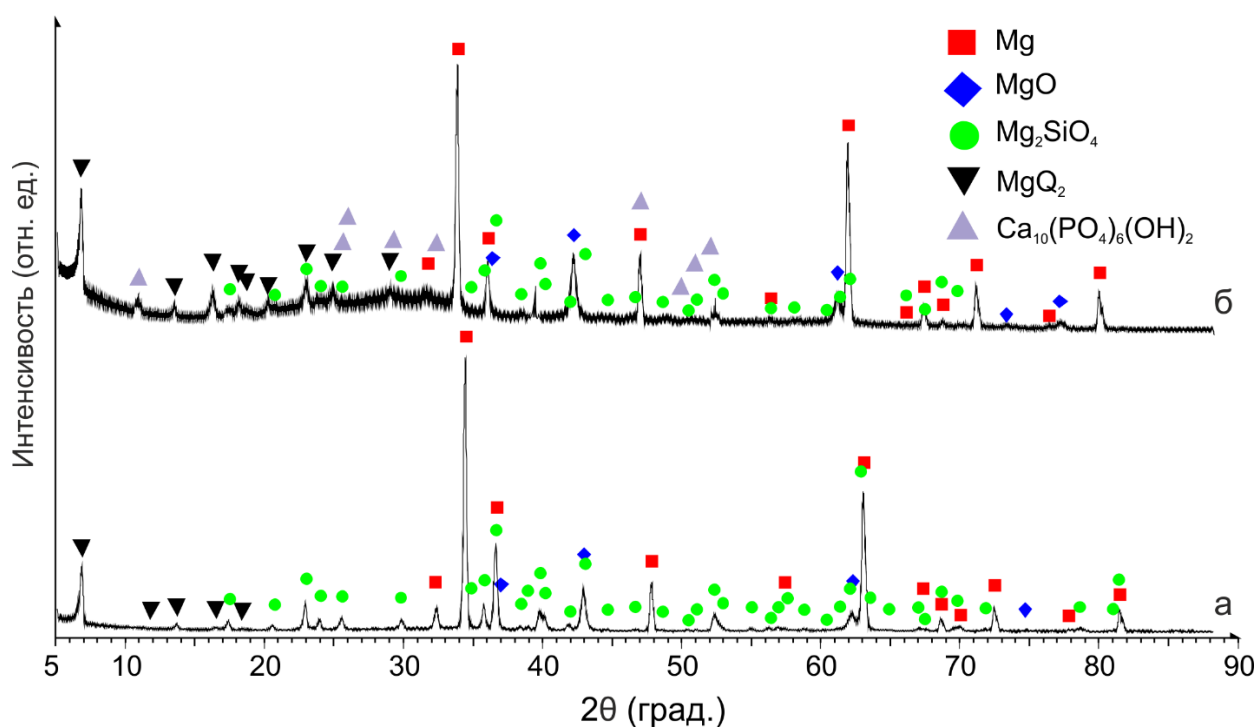


Рисунок 4.25 – Дифрактограмма образцов из сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием, полученным методом ПЭО в СФ (а) и ГФ (б) электролитах. РФА проведен после потенциодинамической поляризации образцов в 3 % растворе NaCl

Для дополнительной оценки активной коррозионной защиты сплава была установлена эффективность действия ингибитора (ЭИ) согласно уравнению 4.2.

Значение ЭИ представлено на PDP-диаграммах (рисунки 4.23, 4.24), оно составляет 46–99 % для различных покрытий. Максимальное значение ЭИ, равное 97 % и 99 %, свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите с однократной и трехкратной обработкой УПТФЭ соответственно.

Сформированные полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают следующий механизм активной коррозионной защиты сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии:

- 1) в результате катодной полуреакции происходит изменение локального рН (подщелачивание в катодной области за счет эмиссии  $\text{OH}^-$ -ионов);
- 2) эти изменения повышают растворимость  $\delta\text{H}_2\text{Q}$ , импрегнированного в пористую часть ПЭО-слоя, что приводит к выходу ингибитора из контейнера-поры;
- 3) ингибитор диффундирует в активную область, взаимодействует с ионами магния и образует защитную пленку;

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

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

На основании экспериментальных результатов, полученных с использованием электрохимических методов EIS и PDP, было установлено существенное повышение коррозионных свойств покрытий, сформированных методом ПЭО в двух различных электролитах с последующим импрегнированием ингибитором коррозии и обработкой полимером. 8HQ обеспечивает существенное замедление коррозионных процессов в результате внедрения ингибитора в поры ПЭО-слоя и формирования тонкой адсорбционной защитной пленки на поверхности материала. Растворение 8HQ и выход ингибитора происходят в результате локального повышения рН вблизи поврежденного участка при протекании реакции (4.3) в процессе коррозии магниевого сплава. Добавление ингибитора в систему покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя, приводит к снижению плотности тока коррозии от 2 до 4500 раз по сравнению с системой покрытий без ингибитора.

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

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей материал от разрушения даже в случае механического повреждения или деградации композиционного слоя в агрессивной среде. Сформированные защитные композиционные полимер- и ингибиторсодержащие покрытия существенно снижают плотность тока коррозии магниевого сплава в 3 % растворе NaCl (максимальное снижение – пять порядков в сравнении с базовым ПЭО-слоем), что указывает на перспективу создания покрытий нового поколения, расширяющих область применения электрохимически активных материалов.

## **ГЛАВА 5 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ИМПЛАНТАЦИОННОЙ ХИРУРГИИ**

Анализ литературных данных позволил установить необходимость применения локальных сканирующих электрохимических методов для выявления механизма деградации магния и его сплавов в растворах, моделирующих по составу неорганических веществ плазму человеческой крови. Тем не менее в литературе недостаточно сведений об использовании данных технологий при изучении коррозионных процессов в растворах для культивирования клеточных культур, имитирующих среду организма человека с учетом ее органической составляющей. В настоящее время подобные среды начинают активно использоваться для изучения особенностей коррозионных процессов в условиях *in vitro* [393–395].

В данной главе поставлена задача восполнить недостаток экспериментальных данных о протекании локальной коррозии магния и его сплавов в сложных по составу физиологических растворах, например MEM (minimum essential medium – среда по содержанию аминокислот, соответствующая белковому составу культивируемых клеток человека; используется для культивирования клеток млекопитающих). Для установления возможностей применения магния и его сплавов для изготовления биорезорбируемых имплантатов необходимо выявить особенности процесса их биодegradации на микроуровне. Следует также определить условия проведения исследований методами SVET и SIET в такой довольно сложной питательной среде, как MEM, чтобы показать все возможности локальных методов.

В качестве перспективных биорезорбируемых материалов использованы образцы из сплава магния MA8 и чистого магния, изготовленного методом лазерной порошковой наплавки. Понимание особенностей механизма коррозии биорезорбируемых материалов на основе магния будет стимулировать их использование в имплантологии.

### **5.1 SVET и SIET исследования коррозии сплава магния MA8 в среде для культивирования клеток (MEM)**

В этом разделе впервые описывается возможность и методика проведения измерений SVET и SIET в среде культивирования клеток MEM (minimum essential

medium) на сплаве магния МА8, содержащем низкую концентрацию легирующих элементов. Для продвижения применения сплава Mg в качестве биорезорбируемого имплантата необходимо изучить механизм коррозии материала в среде, наиболее полно соответствующей организму человека. Для этих целей очень важно соблюсти аминокислотный состав, обеспечивающий процесс жизнедеятельности клеток, принимающих участие в формировании костной ткани. В данной работе проведено сравнительное исследование развития процесса коррозии сплава МА8 в двух средах на микроуровне. В качестве одного из тестовых растворов для исследования поведения магниевых сплавов МА8 использована среда MEM, имитирующая плазму крови человека по ионному составу. Для сравнения с данной средой, содержащей органические компоненты, использовали 0,83 % раствор NaCl (концентрация  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  сопоставима с содержанием данных ионов в плазме крови человека [165]). Детальный анализ электрохимического поведения образца биорезорбируемого магниевых сплавов МА8 в растворе, схожем по ионному составу со средой организма человека и включающем аминокислоты, глюкозу и витамины, обеспечивает понимание механизма резорбции магния и его сплавов при их использовании в качестве биodeградируемых имплантатов [396].

Для изучения развития процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов МА8 и установления различий в его коррозионном поведении в MEM и 0,83 % растворе NaCl использовали электрохимическую систему SVET/SIET (Applicable Electronics, США).

Поверхность сканирования образца изолировали с внешней стороны пчелиным воском для проведения локальных электрохимических измерений. Активная исследуемая площадь магниевых сплавов МА8 не превышала  $5,5 \text{ мм}^2$ . Распределение локальной плотности тока и pH по поверхности представлено в виде карт, содержащих 1764 точки данных (каждая карта содержала  $42 \times 42$  экспериментальных значений). Развитие процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов МА8 исследовали в течение трех дней выдержки образца в используемом растворе. SVET/SIET-измерения проводили каждый час, за исключением нескольких периодов, в которых происходила калибровка системы.

Растворы MEM и 0,83 % NaCl циркулировали через ячейку SVET/SIET с помощью двухканального перистальтического насоса для имитации условий

естественного движения среды в организме человека и пополнения компонентов электролита, расходующихся в процессе выдержки образца. Схема циркуляции раствора через ячейку, отражающая направление потока, представлена на рисунке 5.1а (в качестве примера использована среда MEM). Скорость циркуляции раствора составляла  $(1,2 \pm 0,3)$  мл/мин. Эта скорость была выбрана как максимально возможная для приближения к скорости потока крови в организме человека, принимая во внимание малый объем SVET/SIET-ячейки и высокую чувствительность электродов. Увеличение скорости выше 1,5 мл/мин может привести к потере чувствительности микроэлектродов. Как установлено в работах [201,338], скорость циркуляции раствора в SVET/SIET-ячейке, обеспеченная перистальтическим насосом, равная 1,5 мл/мин, позволяет получить надежные значения локального pH. Объем раствора в SVET/SIET-ячейке составлял около 4 мл (отношение площади поверхности образца к объему раствора было равно  $1 : 70 \text{ см}^2/\text{мл}$ ). Полная смена раствора в ячейке происходила через 3,3 мин.

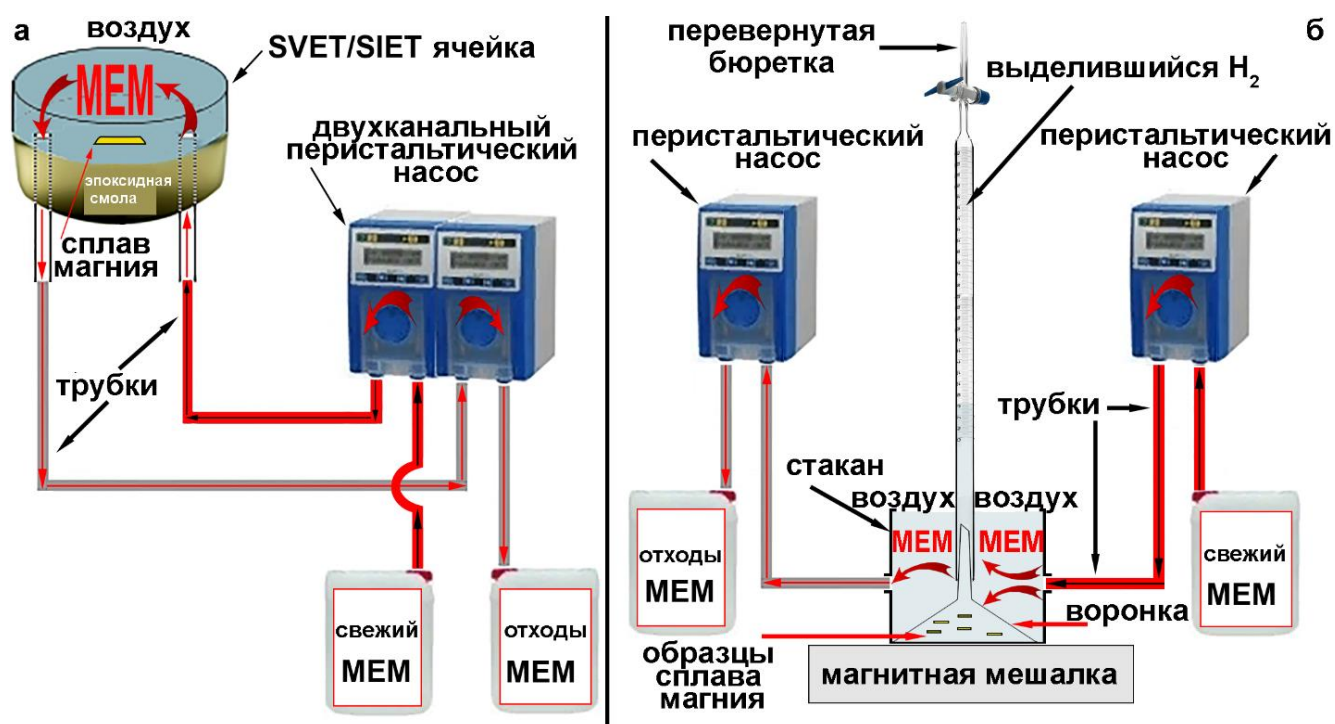


Рисунок 5.1 – Схема циркуляции раствора через ячейку при проведении SVET/SIET-измерений (а) и волюмометрических измерений с использованием проточной ячейки (б). Стрелки показывают направления потоков (в качестве примера использована среда MEM)

Поскольку в среде MEM представлено большое количество компонентов (таблица 2.4), необходимо установить их влияние на общую проводимость раствора, сравнив для этого ее с проводимостью 0,83 % раствора NaCl. Проводимость раствора очень важна

для определения скорости коррозии/локализации активных зон материала, она также влияет на точность SVET-измерений [397]. В данной работе проводимость раствора MEM и 0,83 % раствора NaCl была сопоставимой: 15 и 12 мСм/см соответственно. Это позволяет утверждать о достоверности результатов, полученных методом SVET. Плотности тока были рассчитаны с учетом проводимости используемого раствора.

Органические вещества, содержащиеся в среде MEM (таблица 2.4), могут адсорбироваться на кончике SVET-зонда, покрытого платиновой чернью, или перемещаться в липофильную фазу жидкой ионоселективной мембраны SIET-микроэлектрода. И то и другое может изменить отклик зонда. Для изучения влияния среды MEM на емкость SVET-зонда и на угол наклона нернстовской зависимости для  $H^+$ -микроэлектрода SIET, а также для определения пригодности среды MEM для проведения SVET/SIET-испытаний был проведен следующий эксперимент. Каждый час в течение 12 ч SVET/SIET-тесты проводили в ячейке с раствором MEM без образца. Растворы MEM и NaCl с фиксированными значениями pH использовали для калибровки pH-селективных микроэлектродов в соответствии с уравнением Нернста. Результаты показывали, что емкость SVET-зонда, а также угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости составил  $(56,0 \pm 0,7)$  мВ/pH в MEM и  $(57,1 \pm 0,5)$  мВ/pH в 0,83 % растворе NaCl. Градиент плотности тока, зафиксированный методом SVET в MEM, был в диапазоне от  $-4$  до  $5$  мкА/см<sup>2</sup>. Полученные результаты свидетельствуют о приемлемости среды MEM для проведения тестов SVET и SIET.

На рисунке 5.2 представлены оптические изображения исследуемой области, а также карты SVET и SIET спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки образца в 0,83 % растворе NaCl. Методы SVET и SIET позволили выявить образование катодных зон (областей с более низкими значениями плотности тока и с более высоким pH, синие области) сразу после помещения образца в раствор NaCl (рисунок 5.2, 1а, 1б, 1в). Высокие значения pH (до 10,8) обусловлены катодной реакцией восстановления воды, а также реакцией восстановления растворенного кислорода (4.3, 5.1) [106,132,398]:





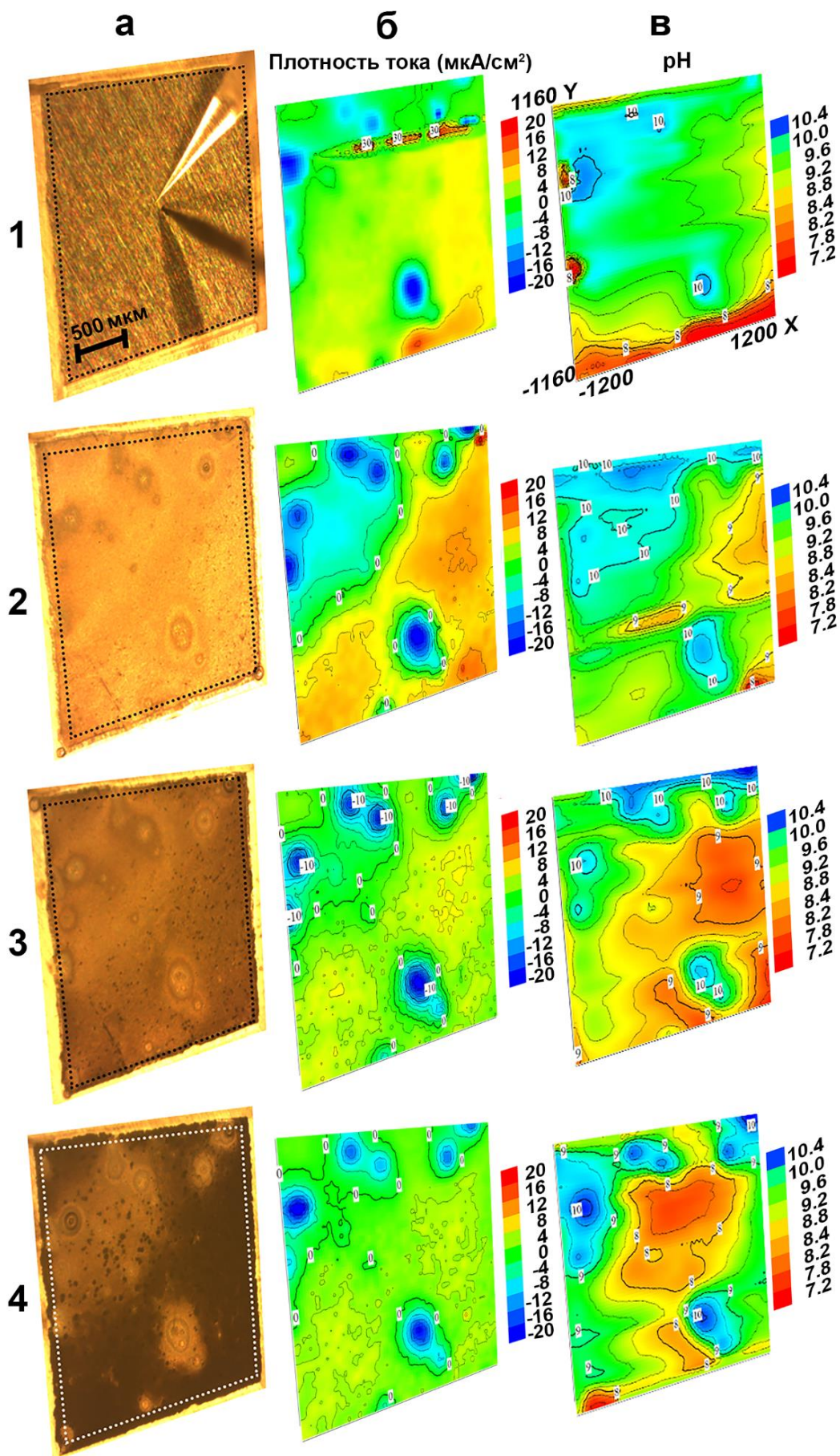


Рисунок 5.2 – Фотография исследуемой области (показана рамкой) (а), а также карты SVET (б) и SIET (в) спустя 2 (1), 24 (2), 48 (3) и 70 (4) ч выдержки образца в 0,83 % растворе NaCl

Для коррозионных испытаний биомедицинских материалов на основе магния в условиях *in vitro* желательна нейтральность среды. Это необходимо для имитации реальных условий в организме. На практике растворение магния может увеличить объемные значения рН в небуферируемых растворах до 10–11 [45,164]. Также было установлено, что локальный рН может достигать значений выше 10–11 [117,132,200] даже в буферируемых растворах [171,198,201]. В организме рН практически всегда стабилен, поскольку такие среды имеют хорошую буферную емкость. Однако интенсивное образование  $\text{OH}^-$  вследствие протекания катодных реакций растворения Mg (4.3, 5.1) и, соответственно, повышенная щелочность может нанести вред клеткам в организме человека, так как щелочная среда вызывает воспаление окружающих тканей [164].

С увеличением времени выдержки образца сплава магния в 0,83 % растворе NaCl катодные участки локализуются и хорошо коррелируют с оптическими изображениями исследуемого участка (рисунок 5.2, 2а, 3а, 4а). Анодные области (зоны с более высокими значениями плотности тока и с более низкими значениями рН, красно-оранжевые области) также были зарегистрированы методами SVET и SIET.

На рисунке 5.3 показаны фотографии исследуемой области и карты SVET/SIET спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки образца в MEM. Карты SVET для MEM демонстрируют более высокий градиент плотности тока от  $-60$  до  $60$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , чем для образца в 0,83 % растворе NaCl (от  $-20$  до  $20$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) (рисунки 5.2 1б, 5.3 1б). Такая высокая электрохимическая активность связана с более сложным составом MEM, наличием органических компонентов и, следовательно, со специфическими процессами образования и особенностями состава продуктов коррозии [164]. Отметим, что распределение плотности тока для образца в MEM более локализовано по сравнению с распределением плотности тока для образца в растворе NaCl. Более того, при выдержке образца в MEM образующиеся питтинговые участки со временем пассивируются и активируются новые области (их расположение различно на всех 4 картах, рисунок 5.3). В отличие от выдержки в MEM, коррозионно-активные области, возникающие при помещении образца в раствор NaCl, остаются активными в течение всего периода пребывания образца в агрессивной среде (расположение активных участков постоянно на всех 4 картах на рисунке 5.2).

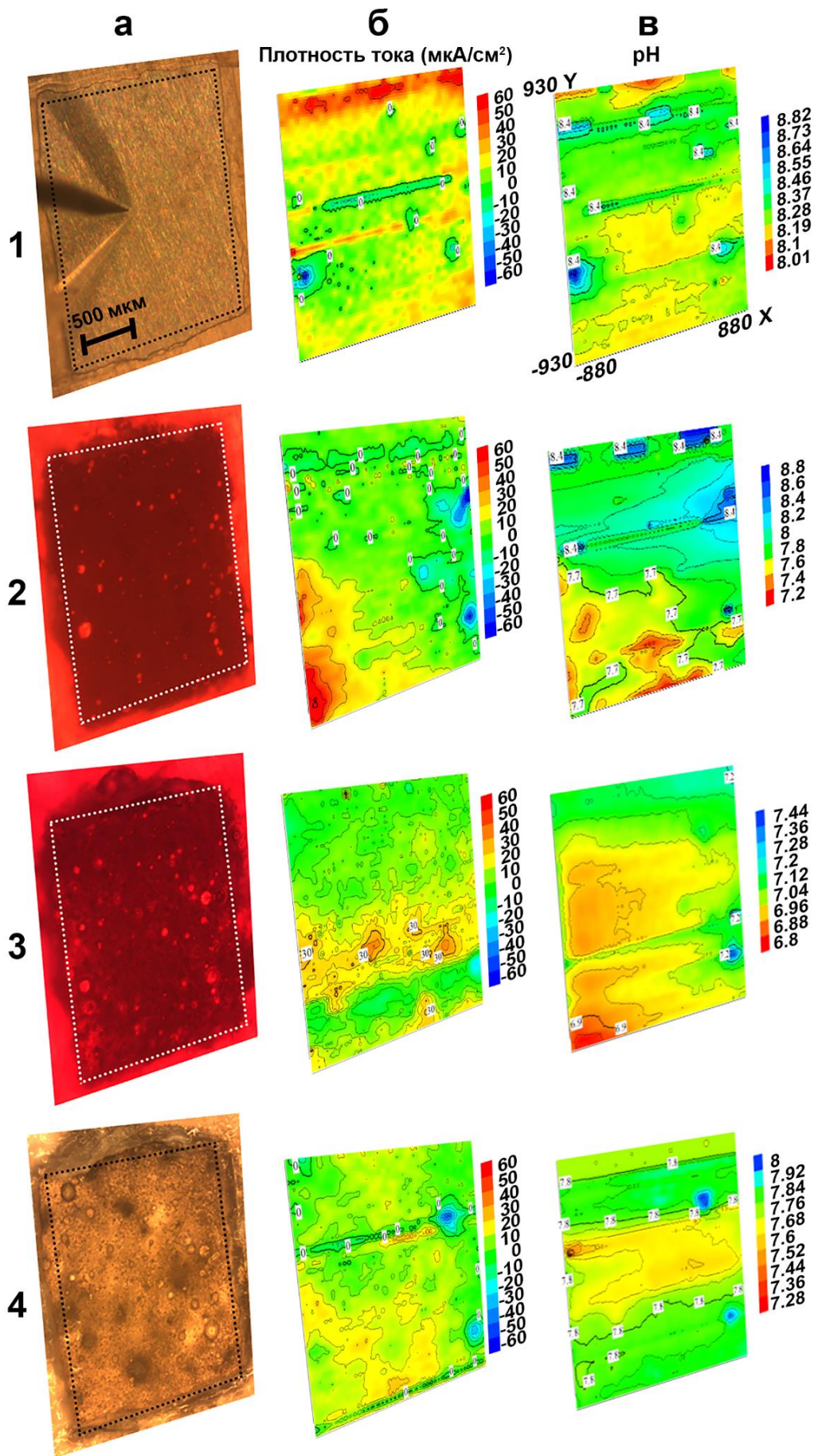


Рисунок 5.3 – Фотография исследуемой области (показана рамкой) (а), а также карты SVET (б) и SIET (в) спустя 2 (1), 24 (2), 48 (3) и 70 (4) ч выдержки образца в растворе MEM

Присутствие ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в МЕМ (таблица 2.4) должно обеспечивать образование кальций-фосфатных соединений (гидроксиапатитоподобных продуктов), препятствующих повышению локального pH. Карты SIET, представленные на рисунке 5.3, указывают на вероятное образование данных продуктов. Такие соединения, образующиеся на поверхности, могут играть роль антикоррозионной пленки, частично защищающей магниевый сплав. Средние значения pH для образца в МЕМ не превышали 8. Катодные области для образца в МЕМ были также обнаружены методами SVET/SIET (рисунок 5.3). Среднее значение pH в этих зонах было равно  $(8,5 \pm 0,6)$ . Катодные и анодные области, зарегистрированные локальными методами, хорошо согласуются с изображениями, полученными с помощью оптической микроскопии (рисунок 5.3 2а, 3а, 4а). На рисунке 5.3 4а приведена фотография исследуемой области после SVET/SIET-исследований. Образец представлен после удаления из раствора МЕМ для лучшего выявления ярких катодных зон. Красный цвет МЕМ (рисунок 5.3 2а, 3а) связан с присутствием фенолового красного в составе раствора (таблица 2.4). Карты SVET и SIET (рисунки 5.2, 5.3) были построены при фиксированном диапазоне значений плотности тока и pH для образцов в каждом конкретном электролите, чтобы лучше показать изменения данных параметров во времени. Исключение составляют SIET-карты на рисунке 5.3, где широкий диапазон pH не позволил представить все четыре карты в одном масштабе.

### 5.1.1 Анализ электрохимической активности сплава МА8 по данным SVET/SIET

Метод расчета общего анодного и катодного токов по данным SVET [134,288] был использован для упрощения представления экспериментальных данных путем обобщения результатов большого количества карт распределения плотности тока, согласно методике, указанной в разделе 2.7.2.2 (уравнения 2.4, 2.5). В данном разделе построены и проанализированы графики изменения во времени интегрированных по исследуемой поверхности общих измеренных катодных и анодных токов, а также суммы их модулей для образцов сплава магния МА8 в МЕМ и 0,83 % растворе NaCl. На основе SVET-карт был построен график изменения во времени пиковых значений плотности анодного ( $i_{a,max}$ ) и катодного ( $i_{c,max}$ ) тока для оценки интенсивности электрохимических процессов в двух средах.

Изменение во времени суммы модулей общего анодного и катодного токов для образца из магниевых сплавов МА8 в МЕМ и 0,83 % NaCl представлено на рисунке 5.4а. Данные по общим токам были использованы для установления механизма коррозии. Различные тенденции изменения данного параметра зарегистрированы для сплава в двух растворах (рис. 5.4а). Для образца в МЕМ период высокой коррозионной активности наблюдается от 5 до 23 ч, значения суммарного тока интенсивно изменяются в диапазоне от 0,5 до 3,5 мкА. Через 24 ч общий ток (рис 5.4а) уменьшается и достигает минимального значения в конце эксперимента (0,11 мкА через 70 ч). Следует отметить, что изменение общего тока во времени имеет волнообразную тенденцию: за периодом роста следует период спада. Такое поведение может быть связано с непрерывными процессами формирования и разрушения слоя продуктов коррозии, с протеканием коррозии и пассивацией, которые были зафиксированы методами SVET/SIET (рисунок 5.3).

Для образца в 0,83 % растворе NaCl наблюдается тенденция уменьшения суммы токов в течение всего времени эксперимента с 0,5 мкА (0 ч) до 0,13 мкА (70 ч). Значения тока для образца в МЕМ выше, чем для образца в 0,83 % NaCl, практически в течение всего времени эксперимента, и только через 60 ч значения данного параметра для двух систем становятся равными. Эти тенденции были описаны с помощью полиномиальной линии тренда (рисунок 5.4а).

Графики изменения во времени отдельных значений общих катодных и анодных токов представлены на рисунке 5.4 б, в. Тенденции изменения значений  $I_{\text{анод}}$  и  $I_{\text{катод}}$  схожи. Их несоответствие по абсолютной величине обусловлено локальным перемешиванием раствора и продолжительностью времени SVET/SIET-сканирования [288]. Следует заметить, что метод SVET не всегда способен зарегистрировать все локальные токи [134]. Следовательно, различия в величине общих токов  $I_{\text{анод}}$  и  $I_{\text{катод}}$ , фиксируемые методом SVET, обусловлены тем, что значения плотности тока, представленные на SVET-карте, были получены не одновременно. Это означает, что в течение одного сканирования коррозионные свойства различных участков образца и, как следствие, распределение тока на исследуемой площади могут изменяться [125]. Продолжительность одного сканирования SVET/SIET составляла около 30 мин.

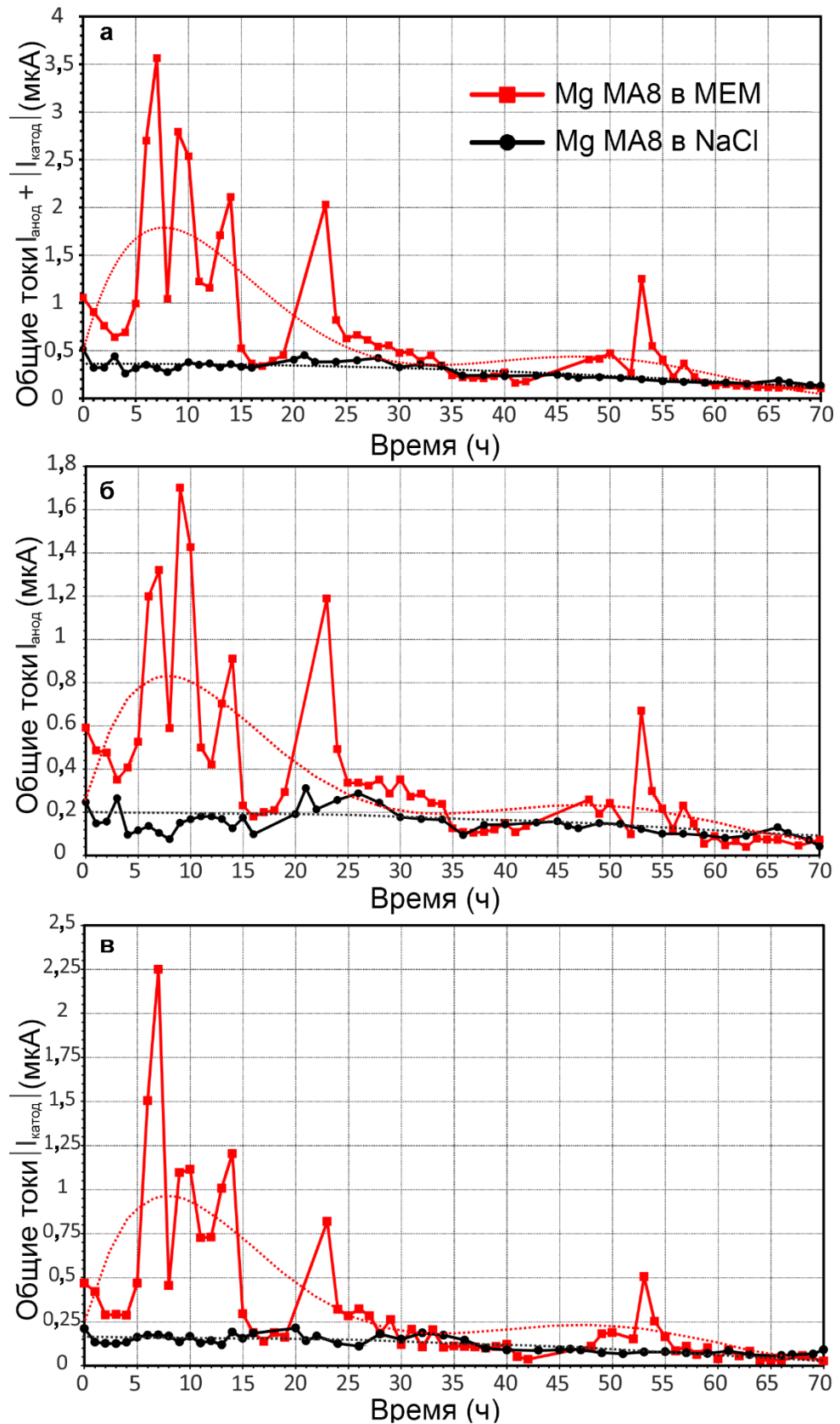


Рисунок 5.4 – Изменение во времени суммы общих катодных и анодных токов (а), отдельных значений общих анодных (б) и катодных (в) токов для образца магниевого сплава МА8 в растворах MEM и 0,83 % NaCl. Полиномиальная линия тренда (пунктирная линия) использована для описания тенденции развития коррозии

Анализ эволюции пиков плотности анодного и катодного токов (рисунок 5.5) также показывает более высокую интенсивность электрохимических процессов в среде МЕМ по сравнению с 0,83 % раствором NaCl. Графики изменения значений  $i_{a,max}$  и  $i_{c,max}$  имеют схожую тенденцию уменьшения в течение эксперимента, за исключением нескольких пиков.

Эволюция значений локального pH для образцов из сплава магния МА8 в среде МЕМ и 0,83 % растворе NaCl, измеренного с помощью метода СИЕТ, представлена на рисунке 5.6 как изменение зарегистрированных за одно сканирование максимального и минимального значений pH ( $pH_{max}$  и  $pH_{min}$  соответственно) во времени и разница ( $\Delta pH$ ) между максимальным и минимальным значениями pH, зафиксированными в анодной и катодной областях. Как указано в работе [134],  $\Delta pH$  является показателем стабильности pH для исследуемого образца. Следует отметить, что первоначальные значения pH используемых растворов NaCl (8,3 г/л) и МЕМ равны соответственно 7,15 и 7,40.

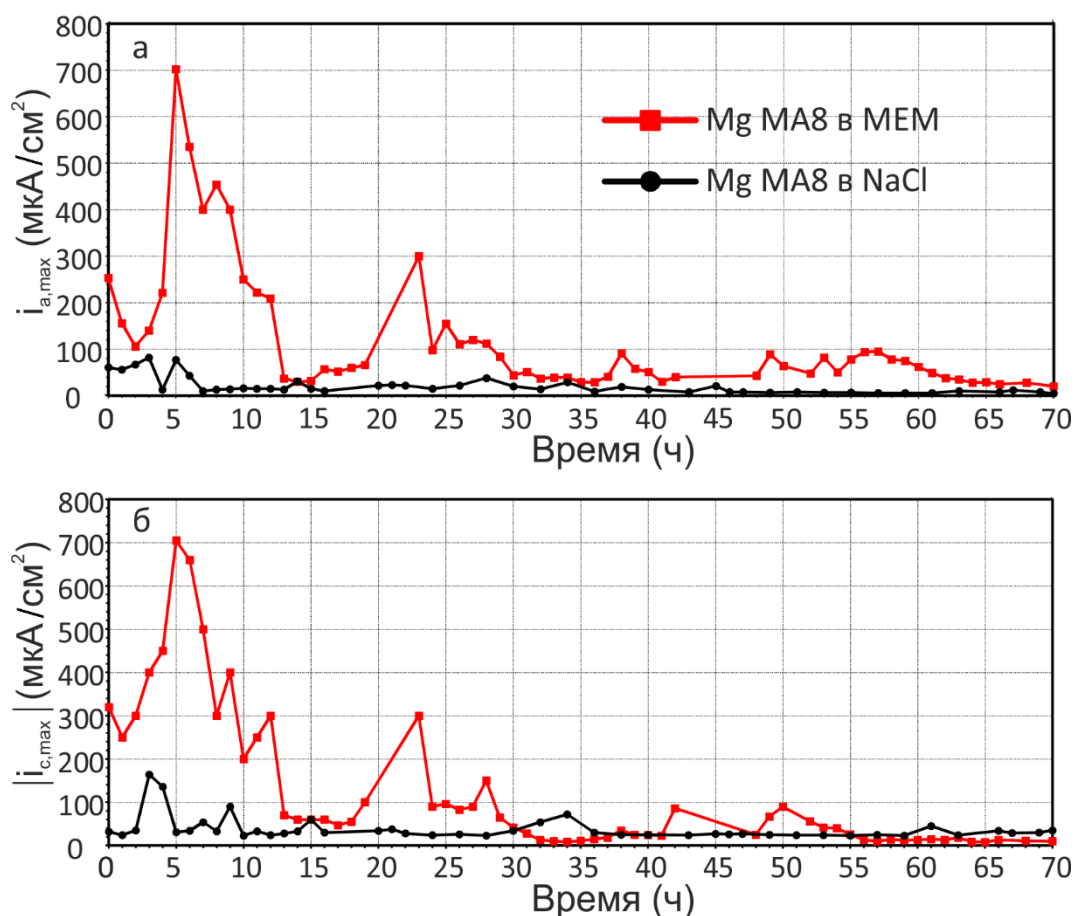


Рисунок 5.5 – Эволюция пиковых значений плотности анодного (а) и катодного (б) тока для образца магниевого сплава МА8 в растворах МЕМ и 0,83 % NaCl

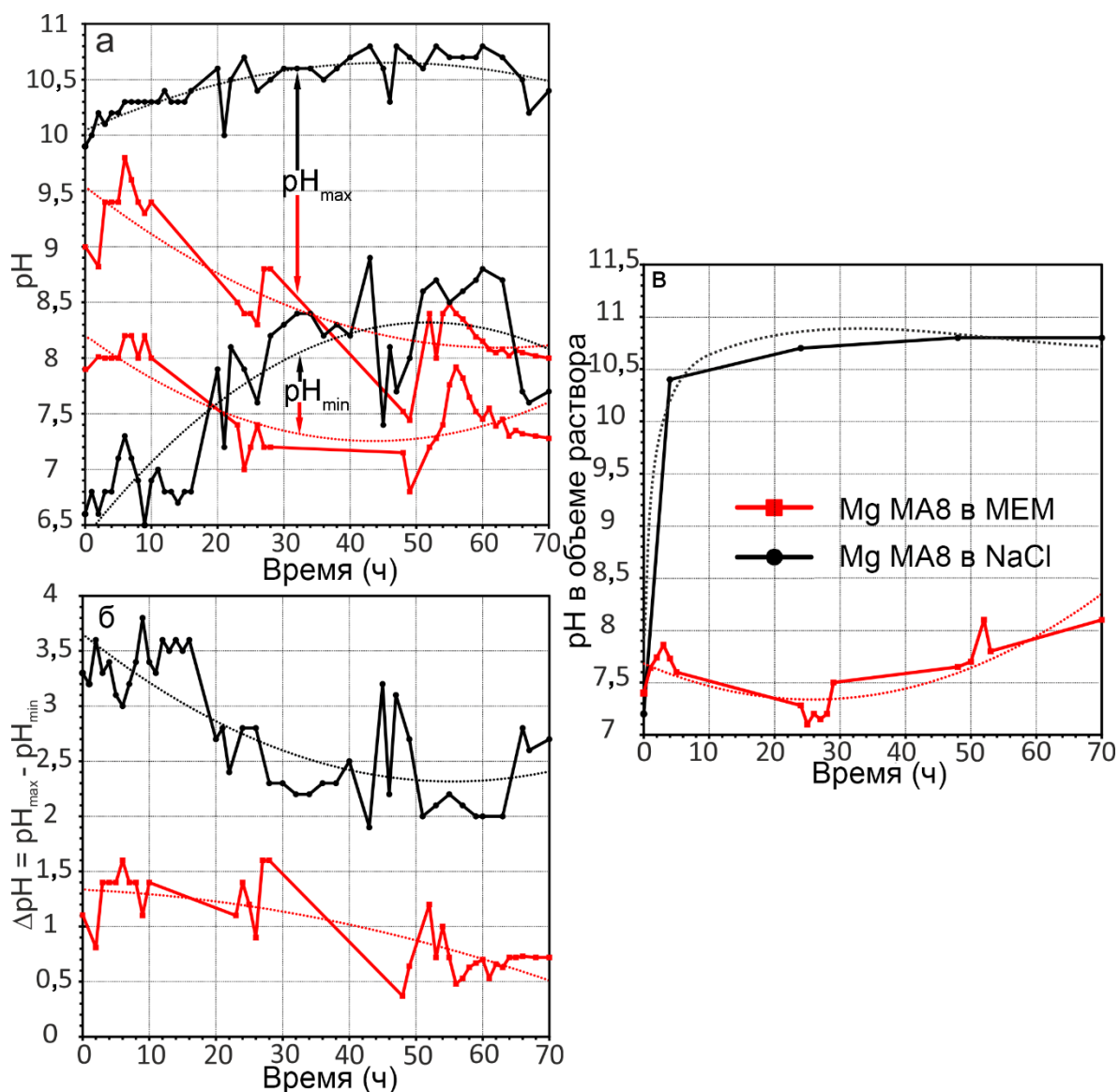


Рисунок 5.6 – Изменение  $pH_{\max}$  и  $pH_{\min}$  (а),  $\Delta pH$  (б) и объемного  $pH$  (в) в течение 70 ч выдержки образцов в среде MEM и 0,83 % растворе NaCl. Полиномиальная линия тренда (пунктирная кривая) обозначает тенденцию развития коррозии

Для образца в MEM отмечена тенденция постоянного снижения  $pH_{\max}$  и  $pH_{\min}$  до 7,4 и 6,8 соответственно (49 ч). Средние значения  $pH_{\max}$  и  $pH_{\min}$  для образца в ходе эксперимента составляли  $(8,5 \pm 0,6)$  и  $(7,5 \pm 0,4)$  соответственно. Максимальное значение  $pH = 9,8$  было зафиксировано в не повторяющейся со временем активной области (рисунок 5.6а).

Образец в 0,83 % растворе NaCl демонстрирует противоположную тенденцию изменения  $pH$ . В ходе эксперимента наблюдалось повышение  $pH_{\max}$  и  $pH_{\min}$  (с 9,9 и 6,6 до 10,8 и 8,8 соответственно). Тенденция увеличения  $pH$  преобладала в течение всего времени выдержки образца в растворе NaCl, она подтверждается полиномиальной



линией тренда (рисунок 5.6а). Средние значения  $pH_{max}$  и  $pH_{min}$  для образца в 0,83 % NaCl были существенно выше, чем для MEM:  $(10,5 \pm 0,2)$  и  $(8,0 \pm 0,4)$  соответственно.

Эти результаты показывают, что MEM из-за его сложного состава, наличия и взаимодействия органических и неорганических компонентов в растворе и на поверхности образца не вызывает типичного увеличения pH во время коррозии магниевых сплавов, которое наблюдается в 0,83 % растворе NaCl (где в процессе коррозии магния, в результате реакции восстановления воды, значение pH традиционно сдвигается в более щелочную область). Эти данные подтверждаются измерениями значений pH в объеме растворов MEM и 0,83 % NaCl в течение 70 ч выдержки образцов (рисунок 5.6в). Измерения pH в объеме раствора выполняли во время SVET/SIET-тестов для коррекции значений локального pH в случае дрейфа потенциала. Дрейф потенциала pH-чувствительного микроэлектрода является результатом изменения ионного равновесия (ионного обмена) на границе между жидкой мембраной, исследуемым раствором и внутренним раствором электрода [201,399–402]. В течение первых 4 ч после погружения образца pH в объеме 0,83 % раствора NaCl достиг 10,4 и в течение дальнейшей выдержки имел стабильное значение 10,8 до конца эксперимента. pH среды MEM не изменялся существенно со временем выдержки образца и имел среднее значение  $(7,6 \pm 0,3)$ .

Анализ изменения  $\Delta pH$  во времени (рисунок 5.6б) указывает на то, что для образца в MEM характерны небольшие изменения от 1,1 до 0,7. Для образца в растворе NaCl  $\Delta pH$  выше, чем для MEM, и варьирует от 3,3 до 2,7, что говорит о более низкой коррозионной стабильности по сравнению с образцом в MEM.

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

### **5.1.2 Коррозионное поведение сплава МА8 при выдержке в исследуемых средах и анализ продуктов коррозии**

Коррозионную активность сплава оценивали методом волюмометрии. Для определения объема водорода, выделившегося при выдержке материала в используемом растворе, боковые грани образцов не были изолированы, и их площадь была включена в

общую площадь, контактируемую с электролитом. Эксперимент выполняли при комнатной температуре [403], рН в объеме раствора измеряли ежедневно.

Были использованы пять образцов одновременно для выдержки в каждой среде. Размер образцов составлял  $15 \times 20 \times 1,5$  мм, общая площадь поверхности  $35 \text{ см}^2$  (площадь каждого образца  $7 \text{ см}^2$ ). Объем раствора был равен 1 л. Все эксперименты проведены трижды для оценки достоверности информации.

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

В 4-дневном эксперименте образцы в среде МЕМ тестировали с применением проточной ячейки. С этой целью применяли обычное устройство для определения объема водорода – универсальный коррозиметр (описание см. в разделе 2.7.3.2). Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло  $1 : 25 \text{ см}^2/\text{мл}$ . В течение эксперимента среду постоянно обновляли со скоростью  $(1,2 \pm 0,2)$  мл/мин с помощью перистальтического насоса для лучшей имитации влияния среды организма человека на коррозионное поведение магниевого имплантата. В данном тесте раствор контактировал с воздухом. Схема установки представлена на рисунке 5.1б (в качестве примера использована среда МЕМ).

7- и 30-дневные тесты выполнены с использованием эвдиометров фирмы Neubert-Glas, позволяющих исключить контакт используемого раствора с атмосферой для устранения сорбции побочных веществ. Пластинки из магниевого сплава МА8 (3,575 г) помещали в эвдиометр с раствором (500 мл). Отношение площади поверхности образцов к объему раствора составляло  $1 : 14 \text{ см}^2/\text{мл}$ . В 7-дневном эксперименте МЕМ обновляли каждые 12 ч. 30-дневный эксперимент был проведен без обновления среды.

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

На рисунке 5.7 представлены результаты 30-дневных тестов на определение объема выделившегося водорода в сочетании с ежедневными измерениями объемного значения рН для образцов из магниевого сплава МА8 в растворах МЕМ и 0,83 % NaCl. Из диаграммы изменения во времени нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода можно выявить различные тенденции процесса коррозии сплава в двух средах.

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

Анализ экспериментальных данных показал, что скорость выделения водорода для образца в MEM преимущественно ниже, чем в 0,83 % растворе NaCl. Второй и четвертый периоды связаны с флуктуациями, которые не влияют на общую тенденцию. В то же время увеличению объема выделившегося водорода в эти периоды предшествовало небольшое уменьшение pH, как следует из диаграммы (рисунок 5.7б, кривая для образца в MEM). Снижение pH связано с присутствием органических компонентов в составе MEM и с вероятным образованием в растворе и на поверхности образцов органических кислот, а именно молочной кислоты – за счет метаболизма бактерий, а также глюконовой кислоты, образующейся в результате превращения глюкозы, входящей в состав MEM. Это приводит к частичному разрушению пленки продуктов коррозии на поверхности сплава магния. После разрушения пленки участки сплава снова контактируют со средой и протекают анодные и катодные реакции коррозии магния [106,132].

Следовательно, интенсификация выделения водорода и повышение pH – связанные процессы, происходящие в определенный период (3–6 и 21–23 дни). Данная тенденция выделения водорода подтверждает процессы формирования и деградации поверхностной пленки, которые были обнаружены с помощью метода SVET (рисунки 5.3, 5.4).

Следует отметить, что коррозия магниевых сплавов в MEM после четвертого дня выдержки образца проходит аналогично коррозии в растворе NaCl из-за истощения компонентов MEM со временем. Поэтому скорости коррозии образцов в среде MEM и в 0,83 % растворе NaCl имеют близкие значения в конце эксперимента. Тем не менее различия скоростей коррозии для сплава Mg в двух средах были воспроизводимыми.

Они связаны с различным химическим составом двух растворов и различиями в процессах коррозионной деградации образца. Объемный pH для образцов в 0,83 % NaCl увеличился в течение первого дня до 10,7 и оставался практически постоянным с небольшими изменениями около  $(10,7 \pm 0,1)$ . Эти тенденции описываются полиномиальными линиями тренда (рисунок 5.7б).

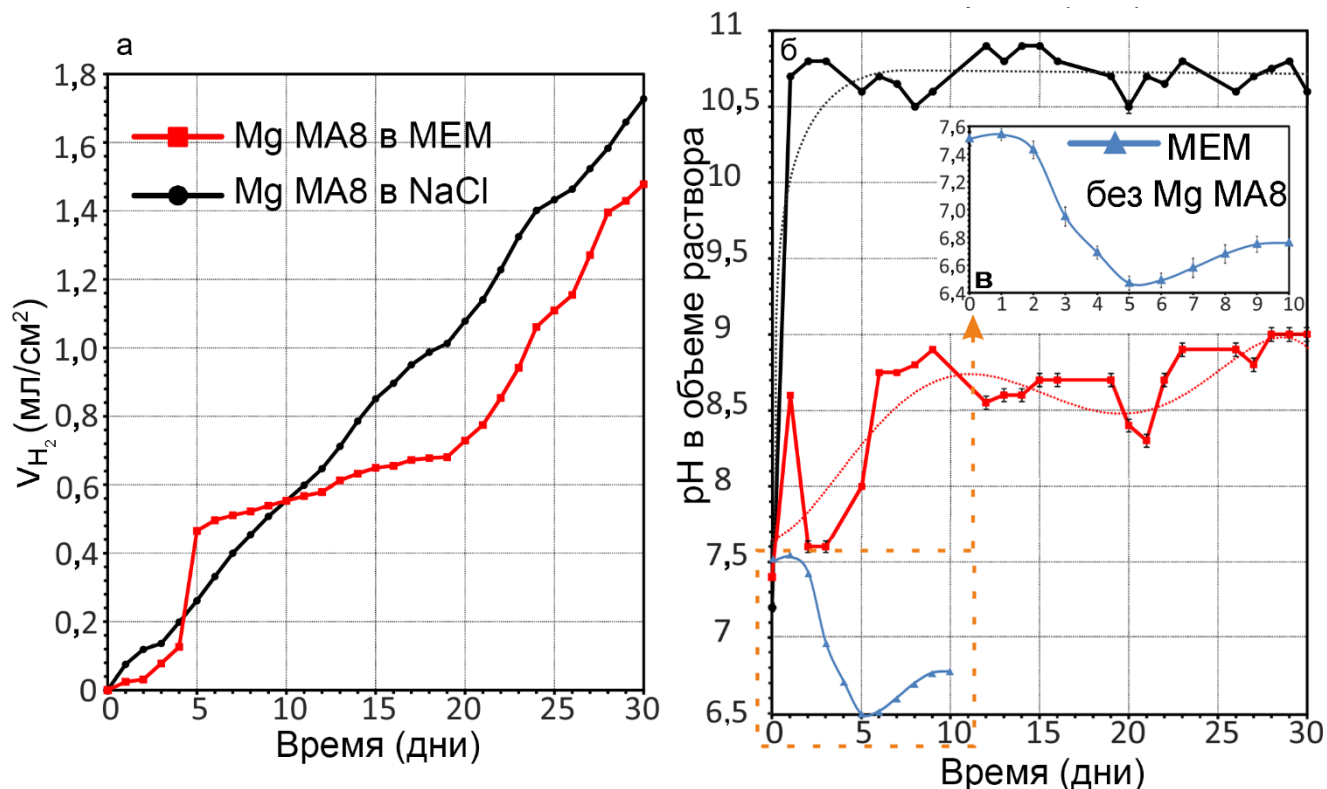


Рисунок 5.7 – Изменение нормированного на площадь образца объема выделившегося водорода во времени (а) в сочетании с ежедневными показателями объемного значения pH (б) для образцов магниевого сплава МА8 в растворах MEM и 0,83 % NaCl в течение 30 дней.

Изменение pH раствора MEM в течение 10 дней в отсутствие образца (в)

Согласно полученным данным, коррозионное разрушение образца магния МА8 в MEM происходит специфичным образом и подчиняется более сложному механизму по сравнению с типичной коррозией сплава магния в растворе NaCl.

Тесты 7-дневных испытаний методом волюмометрии проводили как с предварительной стерилизацией стеклянного оборудования в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 1 ч [404], так и без стерилизации. MEM обновляли каждые 12 ч, чтобы исключить ускорение коррозии магния из-за образования органических кислот. Анализ результатов (рисунок 5.8) показывает отсутствие резкого увеличения объема выделяющегося водорода, в отличие от данных, представленных на рисунке

5.7а. Средняя скорость выделения водорода для образцов из сплава магния составляла без стерилизации оборудования  $(0,05 \pm 0,01)$  мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup>  $((1,8 \pm 0,3)$  мл/день), а в стерильных условиях –  $(0,034 \pm 0,009)$  мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup>  $((1,2 \pm 0,3)$  мл/день). Эти параметры ниже, чем установленные при 30-дневной выдержке без обновления раствора. Благодаря обновлению MEM каждые 12 ч рН раствора был стабильным – резко не уменьшался и не увеличивался, его среднее значение составляло  $(7,45 \pm 0,16)$ . Следует отметить, что стерилизация оборудования для волюмометрии приводит к небольшому снижению скорости коррозии магниевого сплава. Более низкие скорости выделения Н<sub>2</sub>, зафиксированные в случае обновления раствора MEM, можно объяснить пополнением раствора такими ионами, как Са<sup>2+</sup>, НРО<sub>4</sub><sup>2-</sup> и НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>, которые расходуются на образование слоя продуктов коррозии [171,201,405].

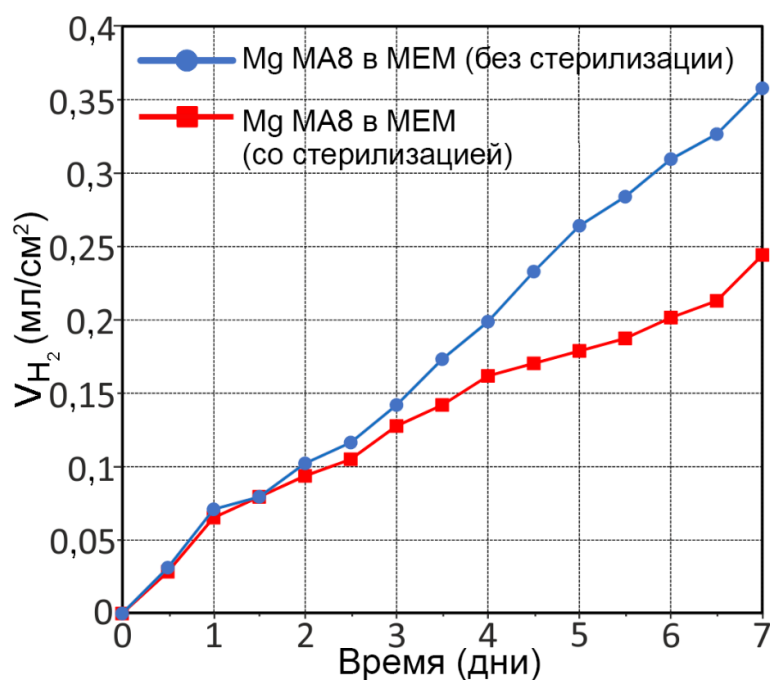


Рисунок 5.8 —Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь поверхности образца, при выдержке магниевого сплава МА8 в MEM в течение 7 дней в условиях без стерилизации (верхняя кривая) и при стерилизации (нижняя кривая) оборудования

Результаты испытаний, проведенных методом волюмометрии с использованием проточной ячейки в сочетании с мониторингом рН в объеме MEM, показаны на рисунке 5.9. Эти эксперименты проводили в универсальном коррозиметре, представляющем собой стеклянный стакан, в котором в электролите находятся исследуемые образцы, закрытые воронкой, позволяющей собирать выделяющийся водород в бюретку. Коррозионную среду обновляли постоянно с помощью перистальтического насоса.

Эксперимент остановили примерно через 100 ч из-за резкого и продолжительного увеличения скорости коррозии магниевого сплава, последовавшего спустя 32 ч выдержки в растворе и сопровождавшегося резким снижением pH MEM с 7,7 до 6,5. Значительные изменения скорости коррозии и значений pH связаны с образованием продуктов взаимодействия компонентов среды и продуктов коррозии (учитывая метаболизм бактерий и вероятное образование молочной и глюконовой кислот). Однако невысокая скорость коррозии МА8 в MEM в динамических условиях в первые 32 ч измерений согласуется с данными, представленными на рисунке 5.8. Тенденция эволюции скорости выделения водорода оказалась близка к тенденции изменения интегрированных по исследуемой поверхности общих катодных и анодных токов (рисунок 5.4). Разница во времени максимума суммарных анодных токов (7 ч, рисунок 5.4) и максимального объема выделившегося водорода (после 32 ч, рисунок 5.9) обусловлена протеканием электрохимических реакций, не вносящих вклада в коррозионную деградацию материала, а также различным отношением площади экспонируемого материала к объему агрессивной среды [406]. Влияние отношения площади поверхности образца к объему электролита было исследовано ранее в работах [406,407]. Несмотря на различные отношения площади поверхности образца к объему раствора в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии, сравнительные измерения для используемых сред NaCl и MEM проводились при одинаковом отношении.

После 30-дневного эксперимента образцы извлекали из раствора (NaCl и MEM), промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе. Фазовый состав продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевого сплава МА8, определяли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE. Детальная характеристика коррозионной пленки, сформированной на поверхности сплава МА8 в MEM, была выполнена с помощью дифрактометра SmartLab.

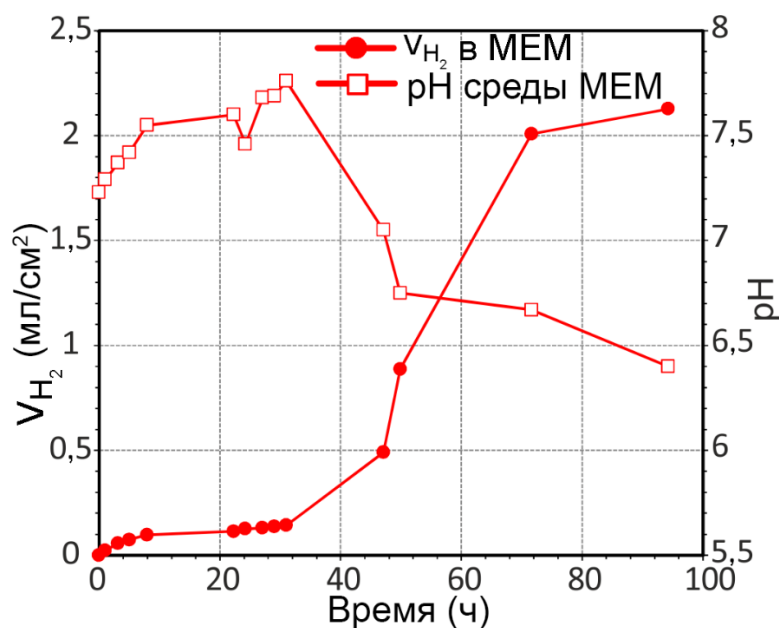


Рисунок 5.9 – Изменение объема выделившегося водорода и значений pH в объеме раствора для образцов из магниевого сплава МА8 в течение 100 ч выдержки в MEM. Испытания проводились с использованием проточной ячейки

На рисунке 5.10 приведены рентгенограммы сплава магния МА8 после 30-дневной выдержки в 0,83 % растворе NaCl и MEM. Основным продуктом коррозии в обоих случаях является MgO (рисунок 5.10 а, б), в то же время на образце после пребывания в NaCl обнаружен дополнительно гидроксид магния Mg(OH)<sub>2</sub> (рисунок 5.10а). Детальный рентгенофазовый анализ коррозионной пленки, сформированной на сплаве МА8 в MEM (рисунок 5.10в), выявил также присутствие кальций-магниевых фосфатов (Ca<sub>2,89</sub>Mg<sub>0,11</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>19</sub>Mg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>14</sub>).

Морфологию продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности сплава МА8 в растворах MEM и 0,83 % NaCl, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. На рисунке 5.11 представлены СЭМ-изображения и соответствующие ЭДС-спектры продуктов коррозии на сплаве магния после 30-дневной выдержки в 0,83 % растворе NaCl и в MEM. Анализ экспериментальных данных (область 1) указывает на высокую концентрацию Mg и O (23,7 и 62 ат. % соответственно) в пленке, сформированной на образце в растворе NaCl, и подтверждает образование MgO и Mg(OH)<sub>2</sub>, установленных методом РФА. СЭМ-изображения морфологии поверхности и ЭДС-спектры, записанные в различных областях пленки (области 2, 3), сформированной на материале в MEM, свидетельствуют об образовании продуктов коррозии с высоким содержанием Ca и P (2,4–9,5 и 1,1–5,8 ат. % соответственно).

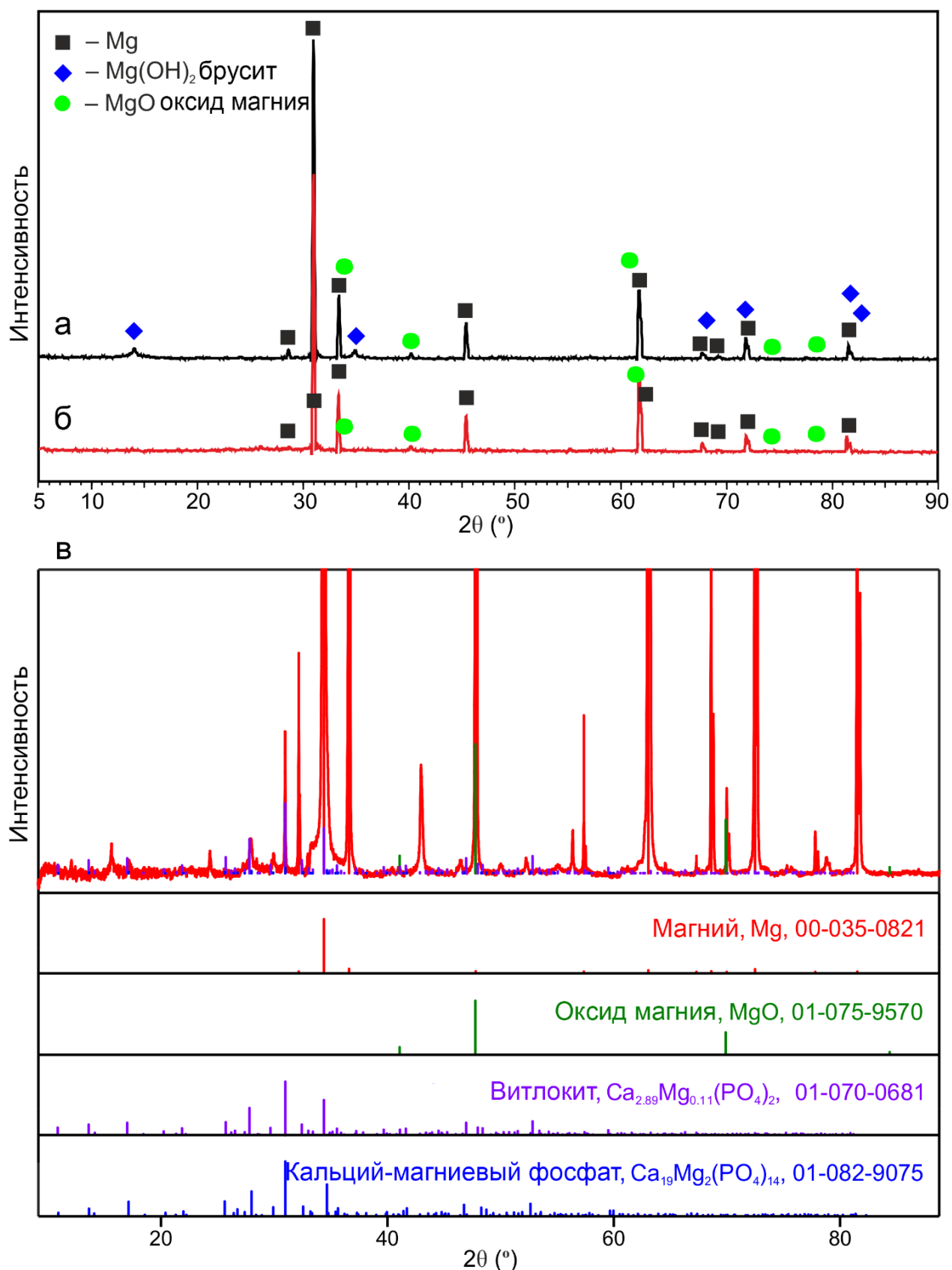


Рисунок 5.10 – Рентгенограмма поверхностного слоя на сплаве магния МА8 после 30 дней выдержки в 0,83 % растворе NaCl (а) и в среде MEM (б). Детальный рентгенофазовый анализ коррозионной пленки, сформировавшейся на магниевом сплаве МА8 после 30 дней в MEM (в)



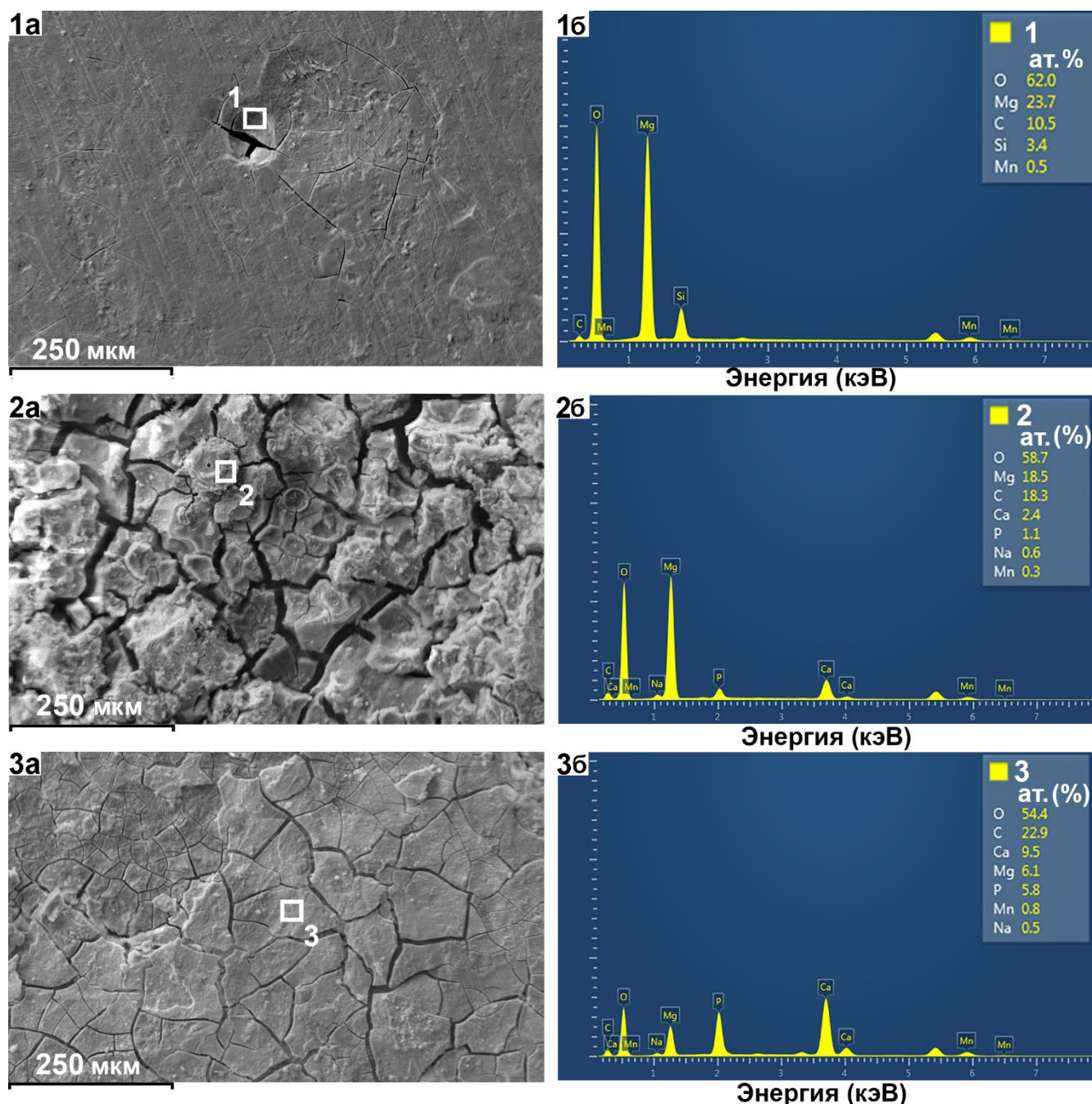


Рисунок 5.11 – СЭМ-изображения (а) и соответствующие ЭДС-спектры (б) продуктов коррозии (области 1, 2, 3) на магниевом сплаве МА8 после выдержки образца в течение 30 дней в 0,83 % растворе NaCl (1а, 1б) и в MEM (2а, 2б; 3а, 3б)

На рисунке 5.12 приведены СЭМ-изображение поверхности продуктов коррозии, образовавшихся в растворе MEM, и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (C, Ca, P, Mg, O) в этой области. Анализ этих данных позволил выявить двухслойную структуру пленки, сформированной в MEM на магниевом сплаве МА8, в которой внешний слой состоит из соединений Ca и P, а внутренний – из соединений Mg и O. Образование Ca–P и Mg–O содержащих соединений может привести к

динамическому перемещению анодных и катодных зон по поверхности образца, которое было зафиксировано методом SVET (рисунок 5.3).

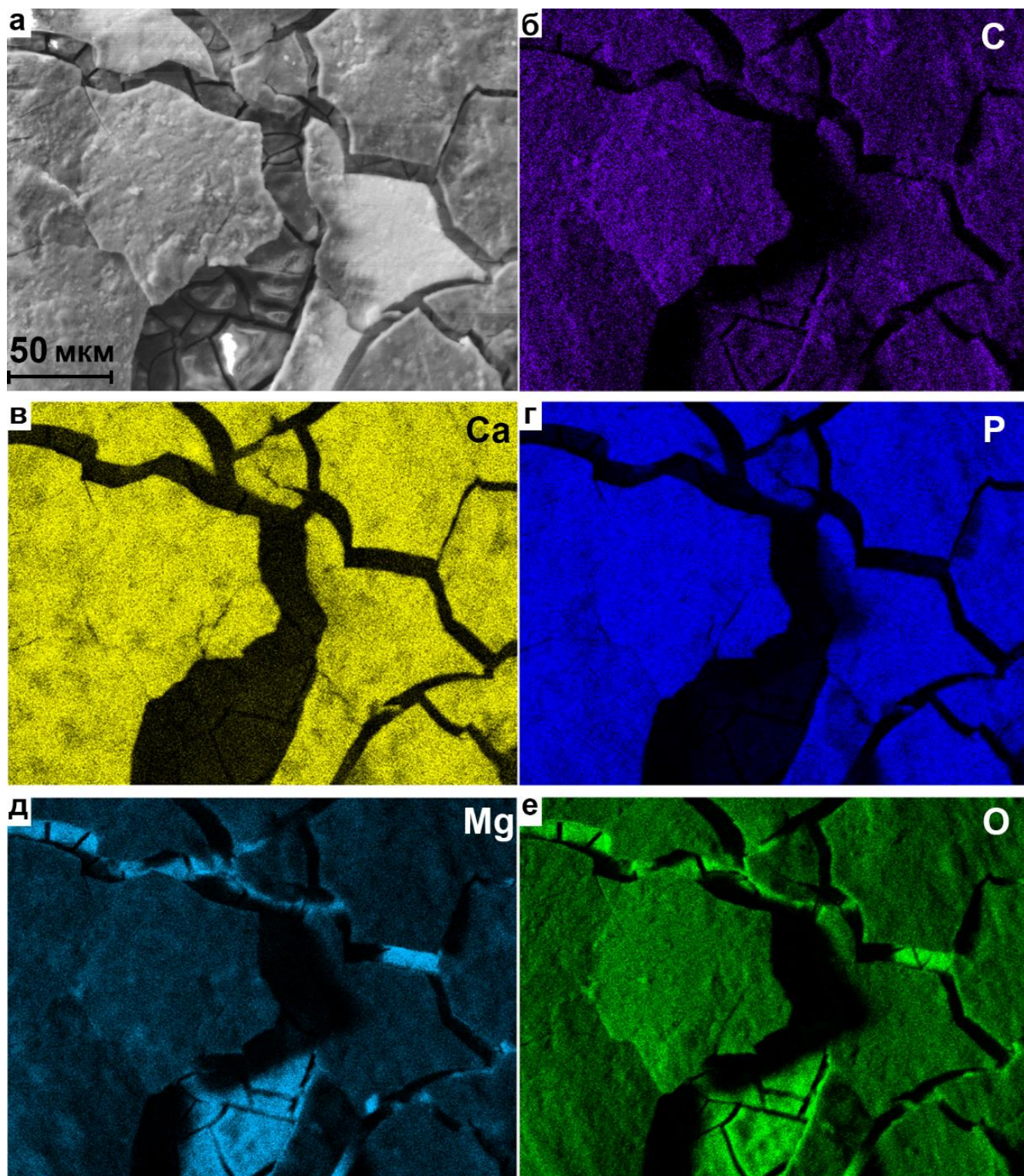


Рисунок 5.12 – СЭМ-изображение (а) поверхности образца из магниевого сплава МА8 после выдержки в среде МЕМ в течение 30 дней, и соответствующие ЭДС-карты (б–е) распределения элементов (С, Са, Р, Mg, О) в этой области

### 5.1.3 Специфика развития коррозии сплава МА8

Анализ данных, полученных с использованием локальных электрохимических методов, показывает более высокую электрохимическую активность образцов в МЕМ, чем в 0,83 % растворе NaCl, на начальной стадии выдержки образцов (рисунки 5.2–5.4). Этот результат может быть обусловлен особенностями процесса формирования слоя продуктов коррозии. Следует обсудить употребление в данной работе таких терминов, как электрохимическая активность и коррозионное разрушение. Первый из них означает совокупность электрохимических реакций, происходящих на поверхности исследуемого образца в результате анодного растворения металлической подложки, электрохимического выделения газообразных соединений (выделение водорода в результате восстановления воды, а также восстановление растворенного кислорода), образования и разрушения поверхностных слоев (в результате электрохимической и химических реакций), адсорбции и десорбции, обусловленных переносом электронов и распределением электронной плотности между различными частями образца. Данные процессы обуславливают ионный ток в электролите, который фиксируется SVET-методом. Термин «коррозионное разрушение» означает разрушение образца в результате химических и электрохимических реакций, происходящих на его поверхности и приводящих к потере массы материала. Таким образом, электрохимическая активность включает в себя коррозионное разрушение.

Наличие органических веществ (аминокислоты, витамины и глюкоза) в составе МЕМ создает условия возможного заселения и пролиферации бактерий на поверхности образца. В процессе жизнедеятельности бактерий вырабатывается молочная кислота, которая снижает pH (рисунок 5.6а – локальный pH снизился до 7,2–6,8 на поверхности сплава магния МА8 через 24–70 ч выдержки в МЕМ). Это подтверждает изменение pH среды МЕМ в отсутствие образца из сплава Mg (рисунок 5.7в). pH среды постепенно снижается с 7,5 до 6,5 из-за метаболизма бактерий, а затем слегка увеличивается. Более того, при выдержке магниевых образцов в МЕМ процессы образования гидроксиапатитоподобных продуктов на его поверхности стабилизируют значения локального pH ниже 8,5. Данные процессы не позволяют повысить pH до значений, фиксируемых при коррозии магниевых сплавов в NaCl (рисунки 5.6 а, в; 5.7б).

Следовательно, высокая электрохимическая активность сплава Mg в МЕМ может быть связана не с интенсивным коррозионным разрушением, а со специфичным для

среды МЕМ процессом образования биопленки. Данная гипотеза основана на экспериментальных результатах, представленных на рисунке 5.4, которые трудно интерпретировать только коррозионной деградацией поверхностных слоев. Кроме того, увеличение плотности тока, зарегистрированное методом SVET для магниевого сплава в МЕМ, по сравнению со значениями для образца в растворе NaCl может быть обусловлено метаболизмом бактерий и связанным с ним внеклеточным переносом электронов, согласно работе [408]. Следует отметить, что SVET был первоначально разработан для обнаружения внеклеточного тока вблизи живых клеток [137]. Тесты на определение объема выделившегося водорода (рисунок 5.7а) показали, что образцы сплава магния МА8 в МЕМ корродируют с меньшей скоростью, чем в 0,83 % растворе NaCl, практически в течение всего времени эксперимента. Это связано с образованием защитного слоя гидроксиапатитоподобных продуктов коррозии (гидроксиапатита, замещенного магнием  $(Ca_aMg_b(PO_4)_c(OH)_d)$  [201]) или  $Ca_{2.89}Mg_{0.11}(PO_4)_2$  и  $Ca_{19}Mg_2(PO_4)_{14}$  (рисунок 5.10в), которые замедляют процесс образования  $H_2$ .

Гидроксиапатитоподобные соединения, образованные на сплаве Mg в присутствии  $Ca^{2+}$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$ , обладают большими защитными свойствами, чем  $Mg(OH)_2$ , образующийся в растворе NaCl. Результаты данной работы близки к представленным в исследованиях [167,169,171,201,320,409,410], где основными продуктами коррозии, образующимися на поверхности магния в растворах, схожих со средой МЕМ, был магний и карбонатзамещенный гидроксиапатит, а также различные фосфаты кальция (аморфный фосфат кальция (Ca/P ~ 1,00 [169]), трикальцийфосфат (Ca/P ~ 1,50 [410]) или октакальцийфосфат (Ca/P ~ 1,33 [410])).

Во время коррозии сплава магния МА8 образующиеся гидроксид-ионы расходуются на формирование гидроксиапатитоподобных соединений и, следовательно, интенсивность образования пленки  $Mg(OH)_2$  существенно снижается в результате сложного химического равновесия на гетерогенной границе с электролитом. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии, сформированных в МЕМ (рисунок 5.10б), показал отсутствие пиков  $Mg(OH)_2$ , что подтверждает вышеупомянутый вывод. Следует также отметить, что в соответствии с диаграммой Пурбе для магния  $Mg(OH)_2$  образуется при значениях pH выше 8,5 [167]. При коррозии магния в 0,83 % растворе NaCl образованию сплошной пленки  $Mg(OH)_2$  препятствует действие агрессивных ионов  $Cl^-$ . Тем не менее более высокий pH раствора NaCl (до 11) в сравнении с pH раствора МЕМ в

процессе коррозии благоприятен для образования пленки  $Mg(OH)_2$  на поверхности образца, которая была обнаружена с помощью РФА (рисунок 5.10а). рН среды МЕМ ниже, поскольку он контролируется растворимостью гидроксиапатитоподобных соединений (например, магнийзамещенного гидроксиапатита) [201].

Следует отметить, что резкое ускорение выделения водорода (рисунок 5.7а – тест без обновления МЕМ, рисунок 5.9 – тест с использованием проточной ячейки) не было обнаружено только для системы с 12-часовым обновлением МЕМ (рисунок 5.8). Благодаря периодическому обновлению раствора рост бактерий на поверхности сплава магния и в МЕМ замедляется, что предотвращает возможное образование молочной кислоты, приводящее к резкому снижению рН и увеличению коррозии магниевого сплава. Результаты этого эксперимента показывают, что на коррозию косвенно влияет метаболизм бактерий из-за изменения рН. Пополнение раствора ионами, которые участвуют в образовании гидроксиапатитоподобных соединений, может также способствовать формированию коррозионной пленки с более высокими защитными свойствами по сравнению с пленкой, образованной в условиях без обновления МЕМ (при которых с течением времени происходило истощение ионных компонентов среды). В тесте на динамическое выделение водорода, выполняемом в проточной ячейке, несмотря на то что раствор обновлялся постоянно, происходило неконтролируемое заселение его бактериями из окружающей среды вследствие непосредственного контакта МЕМ с воздухом. Этот эффект можно в определенной степени аппроксимировать на SVET-тест, поскольку условия проведения эксперимента были близки. Значит, электрохимическая активность, обнаруженная методом SVET в МЕМ, и интенсивное выделение водорода могут иметь одинаковое происхождение. Эффект бактериального загрязнения МЕМ в нестерильных условиях с образованием молочной кислоты был установлен ранее в работах [408,411]. Как указано в данных статьях, основной причиной присутствия микроорганизмов (бактерии, дрожжи, грибы, вирусы, паразиты, микоплазма) является наличие питательных веществ в виде глюкозы в среде МЕМ.

Следовательно, для проведения тщательного анализа поведения образцов в МЕМ в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор следует периодически менять, чтобы замедлить рост бактерий [411,412]. Для контроля роста

микробов также может быть использована смесь стрептомицина и пенициллина [411,413].

Таким образом, из-за довольно сложного состава MEM активность образцов магниевого сплава на начальной стадии выдержки, которая была установлена с помощью методов SVET/SIET (рисунок 5.4), может быть связана не только с коррозионным разрушением материала, как в растворе NaCl, но и с процессом образования пленки в результате накопления продуктов коррозии. Данная пленка может включать неорганические соединения (в основном фосфаты кальция и карбонаты) [167,201].

MEM содержит хлорид-ионы, которые обычно ускоряют коррозию материала, в то время как присутствие  $\text{Ca}^{2+}$ , карбонатов и фосфатов в этой среде способствует образованию защитных – антикоррозионных слоев.

Нормальное для среды MEM значение pH составляет 7,0–7,4, однако, по результатам SIET, в процессе выдержки магниевого сплава могут происходить локальные изменения pH. Эти изменения в сочетании с наличием разнообразных неорганических и органических компонентов MEM могут существенно влиять на скорость коррозии. Данные факторы отражают различные возможные процессы взаимодействия компонентов MEM с магнием и друг с другом, что делает сценарий прохождения коррозии достаточно сложным. Например, во время выдержки магниевого сплава в MEM возможны следующие процессы: повышение pH может способствовать осаждению фосфатов кальция на поверхности материала [320,414]; проникновение хлорид-ионов к поверхности приводит к разрушению  $\text{MgO/Mg(OH)}_2$  [164,415]; карбонаты также могут участвовать в формировании и росте поверхностных слоев [165,167,176].

Аминокислоты в MEM также могут влиять на коррозию магния (и других металлов) посредством реакций хелатирования катионов металлов [165]. В работе [164] показано, что при формировании хелатных комплексов различной стабильности между  $\text{Mg}^{2+}$  и аминокислотами изменяется их изоэлектрическая точка. Следовательно, возможны различные взаимодействия между заряженной поверхностью Mg и положительно или отрицательно заряженными аминокислотами. Результаты работы [165] показывают, что образование малорастворимых солей, а также адсорбция белка

замедляют разрушение магния, тогда как органические соединения, такие как аминокислоты, ускоряют его растворение.

Присутствие гидрокарбоната натрия в MEM также может снизить скорость растворения сплава магния МА8 в ходе выдержки образца, поскольку анионы  $\text{HCO}_3^-$  участвуют в формировании гидроксиапатитного слоя, поддерживая благоприятный рН [201].

Причина изменения рН, установленного для сплава магния МА8 в MEM (рисунки 5.6 а, в; 5.7б), может быть связана не только с ростом бактерий и образованием молочной кислоты, но также с присутствием глюкозы в растворе. Влияние глюкозы на коррозионное поведение чистого магния в физиологическом растворе (0,9 % раствор NaCl) и растворах Хэнкса изучено в работе [415]. Была показана значительная разница в коррозионном поведении чистого магния в двух средах. Глюкоза ускоряет коррозию магния в физиологическом растворе, а также замедляет ее коррозию в растворе Хэнкса благодаря действию  $\text{Ca}^{2+}$  и фосфат-ионов. Однако авторы в [415] работали с высокой концентрацией глюкозы в электролите – 2,5 % и 5 %. В нашей работе MEM содержал 0,1 % (0,0056 М) глюкозы. В работе [413] было установлено, что концентрация глюкозы в растворе, равная 0,05 М, мало влияет на коррозию магния. Также было обнаружено, что влияние глюкозы (как витаминов и лекарственных препаратов) является специфическим для сплавов магния и зависит от природы и концентрации легирующих элементов. Таким образом, присутствие 0,0056 М глюкозы в MEM не должно оказывать значительного влияния на скорость коррозии сплава магния МА8.

Тем не менее электрохимическая активность образцов из сплава МА8 в MEM, измеренная на микроуровне с помощью методов SVET/SIET, может быть частично связана с процессами, представленными ниже.

В частности, электрохимическая активность сплава в MEM может быть вызвана разрушением пленки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (которая образуется в соответствии с реакциями (4.3), (4.4), (5.1), (5.2)) и гидроксиапатитоподобного слоя на поверхности магниевое сплава при совместном действии молочной кислоты, ионов  $\text{Cl}^-$  и глюкозы, которые адсорбируются на поверхности Mg. Отсутствие пиков, ответственных за  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , на рентгенограмме продуктов коррозии, образованных на подложке сплава в MEM, подтверждает данное предположение (рисунок 5.10).



Глюкоза ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ ) в водных растворах может быстро превращаться в глюконовую кислоту ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ ), что вызывает снижение pH, а также способствует адсорбции ионов хлора на поверхности магния и, следовательно, ускоряет коррозию [416]. Образовавшаяся глюконовая кислота, подобно агрессивным ионам  $\text{Cl}^-$ , может также разрушать поверхностную пленку (подрывая  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и гидроксиапатитоподобные слои, что приводит к образованию трещин и питтингов в поверхностной пленке), тем самым усиливая процесс коррозии. Значит, коррозионное воздействие со стороны хлорид-ионов и глюконовой кислоты увеличивает дефекты в поверхностной пленке, что облегчает прохождение раствора через поры к подложке материала и повышает активность растворения сплава магния. Такие хлоридсодержащие соединения, как  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , могут входить в состав поверхностной пленки при коррозии сплава магния [9]. Однако из-за их низкой концентрации они не были обнаружены на рентгенограммах (рисунок 5.10).

Из этого следует, что присутствие глюкозы в МЕМ, учитывая снижение значений pH, согласно данным SIET и измерениям pH в объеме раствора (рисунки 5.6 а, в; 5.7б), может повысить кислотность среды. Подкисление, связанное с присутствием глюконовой и молочной кислот, вызывает частичное разрушение слоя продуктов коррозии, и, следовательно, открытые фрагменты сплава магния снова начинают подвергаться коррозии, что приводит к постепенному увеличению pH (реакция 4.3) и образованию нового слоя продуктов коррозии. Таким образом, растворение и образование частично защищающей пленки на магниевом сплаве МА8, выдержанном в растворе, содержащем глюкозу (МЕМ), являются динамическим равновесным процессом до тех пор, пока пленка не станет сплошной [201,415,417].

Помимо этого было обнаружено [415], что глюкоза влияет на образование коррозионного слоя на сплаве магния посредством реакции хелатирования с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  согласно (5.3):



Благодаря высокой растворимости глюконата кальция ионы  $\text{Ca}^{2+}$  могут впоследствии реагировать с  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в растворе МЕМ с образованием гидроксиапатитоподобных соединений и других фосфатов кальция (например, октафосфата кальция, моногидрата дигидрофосфата кальция) [415].



Таким образом, глюкоза в МЕМ может выполнять две функции: снижать рН среды благодаря превращению в глюконовую кислоту и способствовать образованию Са–Р-слоя посредством реакции хелатирования с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  [415].

Увеличение концентрации глюкозы в растворе Хэнкса также способствует образованию Са–Р-соединений (выпадающих в осадок на поверхности материала) и, следовательно, повышает коррозионную стойкость чистого магния [415]. В то же время результаты исследования [417] показали, что низкая концентрация глюкозы, т.е. 1,0 г/л, в физиологическом растворе (0,9 % раствор NaCl) снижает скорость коррозии магниевого сплава AZ31, тогда как присутствие 2,0 г/л или 3,0 г/л глюкозы увеличивает скорость коррозии. При низком содержании в электролите глюкоза может ингибировать влияние ионов  $\text{Cl}^-$  благодаря образованию комплекса с ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , при высоких же концентрациях она усиливает процесс растворения сплава за счет превращения глюкозы в глюконовую кислоту, что способствует адсорбции ионов  $\text{Cl}^-$  на поверхности образца [417]. Следовательно, положительное действие глюкозы с точки зрения повышения коррозионной стойкости сплава магния может быть отмечено и в нашей работе, так как концентрация глюкозы в МЕМ была невысокой (1 г/л). Тем не менее влияние глюкозы в процессе деградации материала существенно ниже, чем роль  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

Образование глюконовой и молочной кислот может повысить скорость коррозии образцов из магниевого сплава. В частности, увеличение объема выделяющегося водорода (рисунки 5.7, 5.9) и высокие значения токов, протекающих в системе (рисунки 5.4 и 5.5), могут быть связаны с коррозионным подрывом пленки, вызванным агрессивным действием кислот, образующихся в результате метаболизма бактерий (молочная кислота) и химических реакций превращения глюкозы в глюконовую кислоту. Данные органические кислоты, образованные в МЕМ, компенсируют влияние ионов  $\text{OH}^-$ , выделяющихся в результате коррозии магния, и связывают катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . И хотя использование высокоэффективной жидкостной хроматографии не позволило выявить ни глюконовую, ни молочную кислоту в составе раствора после 168 ч испытаний из-за их низкой концентрации, тем не менее вероятность образования данных кислот не может быть исключена с учетом условий, реализуемых в исследуемой системе [408,411,415,417].

Согласно данным ЭДС (рисунок 5.12), пленка, образованная при выдержке образца в растворе МЕМ, имеет двухслойную структуру. Схожие данные были

получены в исследовании [320], где была обнаружена двухслойная структура продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве (системы Mg–Zn–Ca) в DMEM: внутренний слой, состоящий из Mg и O, и внешний, состоящий в основном из Ca и P. С использованием электрохимической импедансной спектроскопии авторы работы [171] также определили двухслойную структуру пленки, сформированной в SBF-растворе: внешний слой с высоким содержанием кальция и внутренний, представляющий собой MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>. Наличие первого слоя было установлено посредством идентификации быстро образующейся новой высокочастотной временной константы, присутствие же второго слоя было идентифицировано в среднечастотной области импедансного спектра. Внутренний MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> слой (рисунок 5.12 д, е) возник в результате реакции ионов Mg, выделяющихся при коррозионном процессе, с ионами OH<sup>-</sup>, образующимися на катодных участках образца, что согласуется с результатами работ [418,419]. Осаждение соединений фосфата и кальция (Ca–P) в качестве наружного слоя (рисунки 5.12 в, г) происходило за счет увеличения локального pH во время коррозии, как это было отмечено в [414]. Образование слоя Ca–P подтверждается данными РФА, которые указывают на присутствие кальций-магниевых фосфатов в составе коррозионной пленки (рисунок 5.10в).

Авторами работы [167] установлено, что при выдержке образца в растворе DMEM при комнатной температуре на поверхности магниевых сплавов образуется двойной слой продуктов коррозии, состоящий из внутренней пористой и компактной внешней части. Дальнейший анализ поверхности показал, что сформированные слои в основном состоят из фосфатов кальция. Отношение Ca/P было равно 1,67, что указывало на образование гидроксиапатита [167]. Работа [415] также подтвердила высокую вероятность осаждения различных типов кальций-фосфатов на поверхности магния в жидкости, имитирующей среду организма человека. Следовательно, возможно протекание реакции (5.4):



Представленный механизм образования Ca–P-соединений на поверхности магния и магниевых сплавов может в определенной степени быть применен к образцам из магниевых сплавов МА8, исследованным в МЕМ в настоящей работе, где, согласно ЭДС-анализу продуктов коррозии, была обнаружена высокая концентрация Ca и P. Поверхность данной Ca–P-содержащей пленки имеет особенности топографии, на ней наблюдается сетка трещин, возникших в результате разрушения поверхностного слоя и

развития процесса коррозии под ним (рисунки 5.11 2а, 3а; 5.12а). Согласно данным ЭДС-спектра (рисунок 5.11 3б), отношение Са/Р в покрытии около 1,64, что довольно близко к данному параметру для гидроксиапатита (1,67). Небольшие отклонения могут быть связаны с замещением в гидроксиапатите ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и/или фосфатных групп карбонатными группами [201,420,421]. Во время коррозии сплава магния образование гидроксиапатита (5.4) обуславливает стабилизацию локального рН (на значениях ниже 9,0), что было зарегистрировано методом SIET. Присутствие большого количества органических веществ в составе MEM приводит к осаждению на поверхности сплава продуктов, содержащих углерод (18,3–22,9 ат. % С) (рисунок 5.11 2б, 3б). На рисунке 5.12б показано практически равномерное распределение углерода как во внутреннем, так и во внешнем слоях пленки, образующейся при выдержке образца в MEM в течение 30 дней. Высокая концентрация углерода также связана с образованием малорастворимых карбонатов.

Слой продуктов, формирующийся на поверхности сплава Mg в MEM, можно разделить по элементному составу на две части: первая, с высоким содержанием Са–Р-продуктов (рисунок 5.11 3б), и вторая, с высоким содержанием Mg (рисунок 5.11 2б). Высокое содержание Mg (18,5 ат. %) в основном связано с образованием MgO, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (рисунок 5.10б). СЭМ и СЭМ–ЭДС-изображения поверхностной пленки, сформированной в MEM (рисунки 5.11 и 5.12), указывают на ее сложную морфологию. Неоднородная структура является результатом динамического процесса формирования и разрушения пленки за счет накопления и растворения продуктов коррозии.

Следует отметить, что такие растворы, как DMEM, MEM, HBSS или SBF, имитируют только определенную составляющую состава среды тела человека, которая в реальности с химической точки зрения представляется гораздо более сложной. В организме человека происходят различные процессы, например, белки и клетки могут удерживаться на поверхности магниевого сплава [422]; клетки на поверхности имплантата могут продуцировать молочную кислоту; белки в среде могут связывать катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и т.д. Подробная роль и влияние различных аминокислот, других органических компонентов, а также клеток все еще находятся в стадии изучения.

Все эти процессы могут существенно изменить кинетику и механизм коррозии, установленные во время выдержки имплантационного материала даже в растворе,

наиболее точно моделирующем среду человеческого организма. Нужно также учитывать, что даже незначительное изменение условий эксперимента во время лабораторных исследований (состав раствора, температура и контакт с воздухом) может очень сильно повлиять на результат коррозионного поведения [164]. Все это затрудняет правильное прогнозирование процессов биодеградации имплантата в организме.

Таким образом, в данной работе на основании анализа электрохимического поведения магниевых сплавов МА8 в растворах MEM и 0,83 % NaCl установлено, что исследования образцов методами SVET и SIET можно проводить в сложной биологической среде MEM (среде для культивирования клеток). Изменения отклика микроэлектрода не были зарегистрированы в MEM в течение 16 ч. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода в MEM был стабильным и воспроизводимым ( $(56,0 \pm 0,7)$  мВ/рН).

Данные SVET/SIET указывают на различные тенденции прохождения процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов в растворах MEM и 0,83 % NaCl. Более высокая электрохимическая активность для образцов в MEM, чем в 0,83 % растворе NaCl, на начальной стадии выдержки материала может быть связана с наличием молочной кислоты, образующейся в результате метаболизма бактерий в нестерильных условиях, а также глюконовой кислоты, как продукта окисления присутствующей в MEM глюкозы. Скорость выделения водорода была преимущественно выше для образцов в 0,83 % растворе NaCl в сравнении с образцами в MEM. Образование частично защищающего сплав слоя магниезамещенного гидроксиапатита стабилизирует локальный рН электролита ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевых сплавов. Глюконовая и молочная кислоты, образующиеся в MEM, компенсируют влияние ионов  $\text{OH}^-$ , а также связывают катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Данные ЭДС-анализа позволили установить двухслойную структуру пленки, образованной в MEM на сплаве магния МА8. Внешний и внутренний слои состоят из Ca-P и Mg-O продуктов соответственно. Рентгенофазовый анализ образца после 30 дней выдержки в MEM показал наличие кальций-магниевых фосфатов в составе продуктов коррозии.

Обновление MEM каждые 12 ч приводит к уменьшению скорости коррозии сплава МА8 за счет пополнения состава среды такими ионами, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , стимулирующими рост частично защищающего слоя гидроксиапатитоподобных

продуктов; снижения скорости роста бактерий на поверхности магниевом сплава и в среде MEM; невысокой концентрации молочной и глюконовой кислот, образующихся в растворе и снижающих рН среды. Чтобы провести детальный анализ разрушения образцов в MEM в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии имплантата в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор должен периодически обновляться для уменьшения скорости роста бактерий.

Для изучения процесса биодеградации магния необходимо использовать растворы сложного состава, которые, в отличие от тривиального раствора NaCl, максимально близки по составу среде человеческого организма. Для контроля процесса разрушения материала и дальнейших исследований коррозионной активности образцы сплава магния МА8 должны быть защищены биоактивными/биоинертными покрытиями.

## **5.2 Электрохимическое поведение сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих**

С целью установления различия между коррозионной деградацией и электрохимической активностью образцов в MEM, а также для изучения процесса формирования коррозионного слоя в данном разделе использованы традиционные электрохимические методы в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния и СЭМ-ЭДС-анализом. Результаты представленных исследований описывают эволюцию поверхностной пленки (защитные свойства, состав, морфологию), позволяют выявить различия в тенденции развития процесса коррозии в двух разных средах при выдержке магниевом сплава МА8 в среде MEM и в 0,83 % растворе NaCl. Исследованы продукты коррозии, образовавшиеся на материале, предложена модель механизма коррозии сплава Mg, проведен подробный анализ электрохимического поведения образца в растворе с ионным составом, близким к плазме крови человека. Результаты настоящего исследования будут способствовать пониманию механизма коррозии магниевых сплавов, перспективных для использования в качестве материала для биодеградируемых имплантатов [423].

### 5.2.1 Различия электрохимических свойств сплава МА8 в среде MEM и в 0,83 % растворе NaCl

Для изучения и сравнения электрохимического поведения сплава магния МА8 в растворах MEM и NaCl были проведены испытания методами PDP, OCP и EIS. Электрохимическую активность образцов из сплава МА8 изучали с помощью электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических измерений использовали пластины из магниевое сплава размером  $15 \times 20 \times 1,5$  мм. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl.

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

Следует отметить, что уравнение Тафеля не может быть непосредственно применено для систем на основе магния. Данное уравнение подходит для систем, контролируемых процессом переноса заряда. В случае металлической поверхности, покрытой защитным слоем, уравнение Тафеля не может быть корректно использовано особенно для анодной части поляризационной кривой, что обусловлено существенным падением напряжения на поверхностной пленке. Поэтому в данной работе использовали также рекомендованную в [424,425] методику, основанную на теории McCafferty [426] и Leroy [427]. По данному способу  $I_C$  определяется в точке пересечения экстраполированного линейного участка катодной поляризационной кривой с  $E_C$ .

Импедансные спектры записывали при потенциале свободной коррозии в диапазоне частот от 0,1 МГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Для изучения электрохимического поведения образцов в процессе их выдержки в растворах фиксацию изменений электродного потенциала проводили в течение 110 ч, а запись импедансных спектров – в течение 74 ч.

Измерение потери массы образцов в результате коррозии в MEM и 0,83 % растворе NaCl проводили в течение 30 дней. Размер образцов был  $15 \times 20 \times 1,5$  мм, объем раствора – 1000 мл. Электролит без контакта с воздухом. Эксперимент выполняли

при комнатной температуре. В конце 30-дневной выдержки образцы травили раствором (200 г/л  $\text{CrO}_3$  + 10 г/л  $\text{AgNO}_3$ ). Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали в соответствии с методикой, представленной в пункте 2.7.3.1 [45,87,131].

На рисунке 5.13 приведены PDP-кривые для образцов в среде MEM и 0,83 % растворе NaCl. Значения плотности тока коррозии, рассчитанные по экспериментальным данным (через 1 ч выдержки образца в растворе) с помощью метода LEV ( $I_{C\text{ LEV}}$ ) и по пересечению прямой линии, параллельной оси Y, проведенной через  $E_C$ , с экстраполированным линейным участком катодной поляризационной кривой ( $I_C$ ), для образца в MEM были равны 9,2 мкА/см<sup>2</sup> и 7,3 мкА/см<sup>2</sup> соответственно, что в два раза ниже, чем для образца в растворе NaCl (22 мкА/см<sup>2</sup> и 18 мкА/см<sup>2</sup>) (таблица 5.1). Следует отметить, что значения плотности тока коррозии, рассчитанные двумя различными методами, сопоставимы.

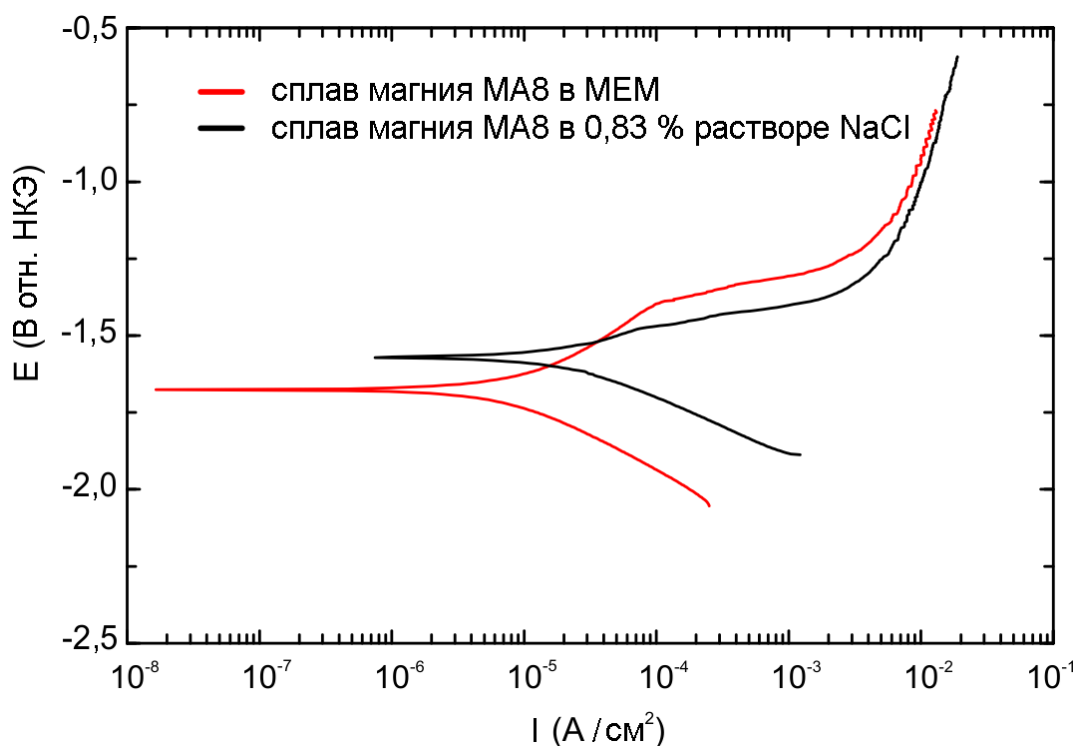


Рисунок 5.13 – Потенциодинамические кривые для образца из сплава магния МА8 после 60 мин выдержки в среде MEM и 0,83 % растворе NaCl

Значения скорости коррозии, рассчитанные по PDP-кривым (с использованием  $I_C$ ) [45,244] для сплава магния в MEM и 0,83 % растворе NaCl, составили 0,17 и 0,41 мм/год. Долговременные стационарные скорости коррозии, оцененные по измерениям потери массы образца после 30-дневной выдержки: для образца в MEM ( $0,15 \pm 0,02$ ) мм/год, или ( $0,07 \pm 0,01$ ) мг·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup>, а для образца в растворе NaCl ( $0,19 \pm 0,02$ ) мм/год, или

$(0,09 \pm 0,01) \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ , – были ниже, чем установленные по электрохимическим измерениям. Эти различия связаны с особенностями коррозии магния, а также с различной длительностью пребывания образцов в электролите. Скорость коррозии, рассчитываемая по PDP-кривым, является кратковременным измерением, которое обычно выполняется вскоре после погружения образца в раствор. А тест на определение потери массы образца позволяет измерить скорость коррозии в результате длительной выдержки [346]. В данном исследовании скорость коррозии, рассчитанная двумя независимыми методами, имела сопоставимые значения. Следует отметить, что эта работа проводилась *in vitro*, однако скорость деградации образцов магния, изученных *in vivo*, может быть меньше, чем в тестах, проведенных в лабораторных условиях, как это было показано в исследованиях [428–432].

Таблица 5.1 – Основные электрохимические параметры образцов сплава магния МА8 в среде МЕМ и в 0,83 % растворе NaCl. Данные получены методом потенциодинамической поляризации

Среда	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В отн. Ag/AgCl	$I_{c\text{LEV}}$ , А/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/ декада	$-\beta_c$ , мВ/ декада
МЕМ	$7,3 \cdot 10^{-6}$	-1,67	$9,2 \cdot 10^{-6}$	248	256
0.83 % раствор NaCl	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-1,57	$2,2 \cdot 10^{-5}$	161	194

Данные, представленные в таблице 5.1, указывают на более низкую коррозионную активность образца в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl. Таким образом, пленка продуктов коррозии, образованная в МЕМ, обладает более высокими защитными свойствами, чем в среде NaCl. Образец в МЕМ имеет более низкий потенциал коррозии ( $E_c = -1,67 \text{ В}$ ) по сравнению с образцом в растворе NaCl ( $E_c = -1,57 \text{ В}$ ) (таблица 5.1), что связано с различными химическими и электрохимическими реакциями, проходящими на поверхности материала.

Изменение электродного потенциала образцов в МЕМ (нижняя кривая) и в NaCl (верхняя кривая) представлено на рисунке 5.14. Потенциал для образца в МЕМ увеличивался со временем, тогда как для образца в растворе NaCl он был почти постоянным в течение одного часа.

Эволюция спектров EIS в зависимости от времени выдержки образцов в растворах NaCl и МЕМ представлена на рисунке 5.15 и рисунке 5.16 соответственно.



Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем представлены в таблицах 5.2 и 5.3.

В этом исследовании использовался элемент постоянного сдвига фаз (*CPE*) в эквивалентной электрической схеме вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы [24,87,112,331]. Импеданс *CPE* рассчитан в соответствии с уравнением 4.1. Спектры импеданса образцов в растворах NaCl и MEM описываются представленными на рисунках 5.15в, 5.16в эквивалентными электрическими схемами с высокой точностью ( $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ ).

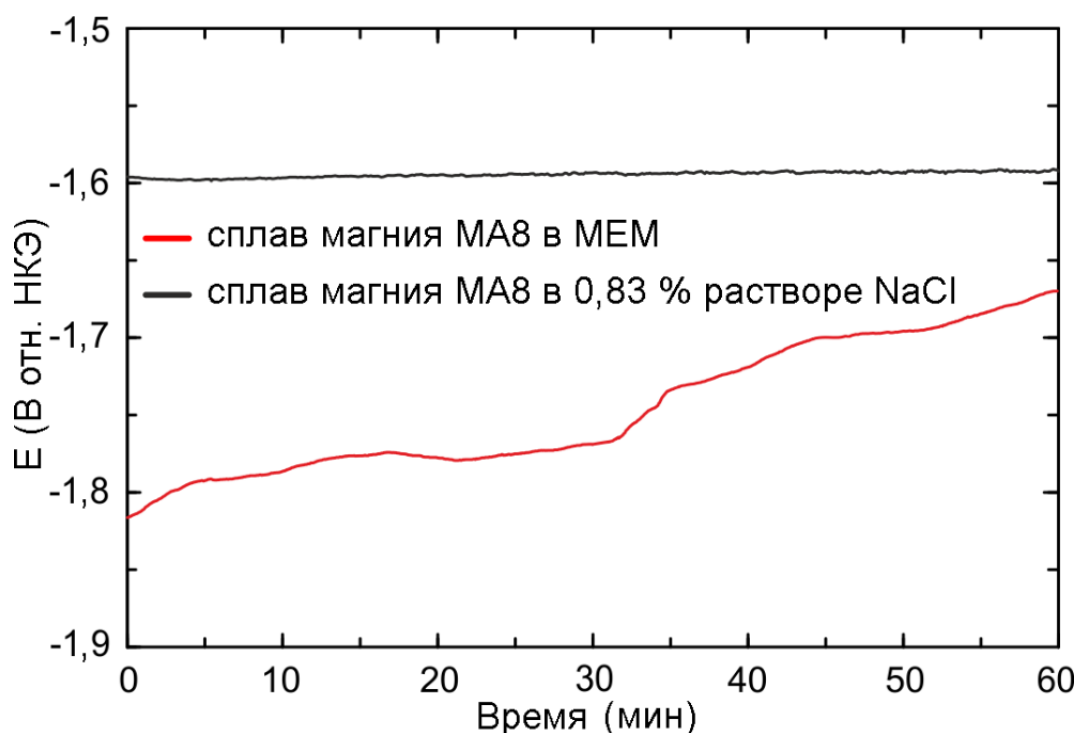


Рисунок 5.14 – Изменение электродного потенциала для образцов из сплава МА8 в MEM и в 0,83 % растворе NaCl в течение 60 мин

Коэффициент *CPE*,  $Q$ , при значениях  $n$  близких к 1 является аналогом электрической емкости [433]. Емкость зависит от толщины оксидной пленки, следовательно, увеличение толщины данного слоя приводит к снижению значения  $Q$  [434]. Изменение  $Q$  можно использовать для оценки размерных параметров коррозионной пленки при выдержке в растворе [203,381,435]. В то же время изменение второго параметра *CPE* –  $n$  может сильно влиять на точность вычисления толщины оксидного слоя. Поэтому необходимо оценивать эффективную емкость ( $C$ ) по параметрам *CPE* ( $Q$ ,  $n$ ). Этот расчет был предложен Brug и др. [436], Hsu и Mansfeld [437], Hirschorn и др. [438] и применялся многими исследовательскими группами [438–

442]. В данной работе для расчета эффективной емкости слоев продуктов коррозии применяли формулу (3), предложенную Brug и Hirschorn [436,438]. Это уравнение можно использовать в случае нормального распределения временных констант [443].

$$C = Q^{\frac{1}{n}}(R_f^{\frac{1-n}{n}}), \quad (5.5)$$

где  $C$  – емкость пленки продуктов коррозии ( $\Phi/\text{см}^2$ ),  $R_f$  – сопротивление пленки.

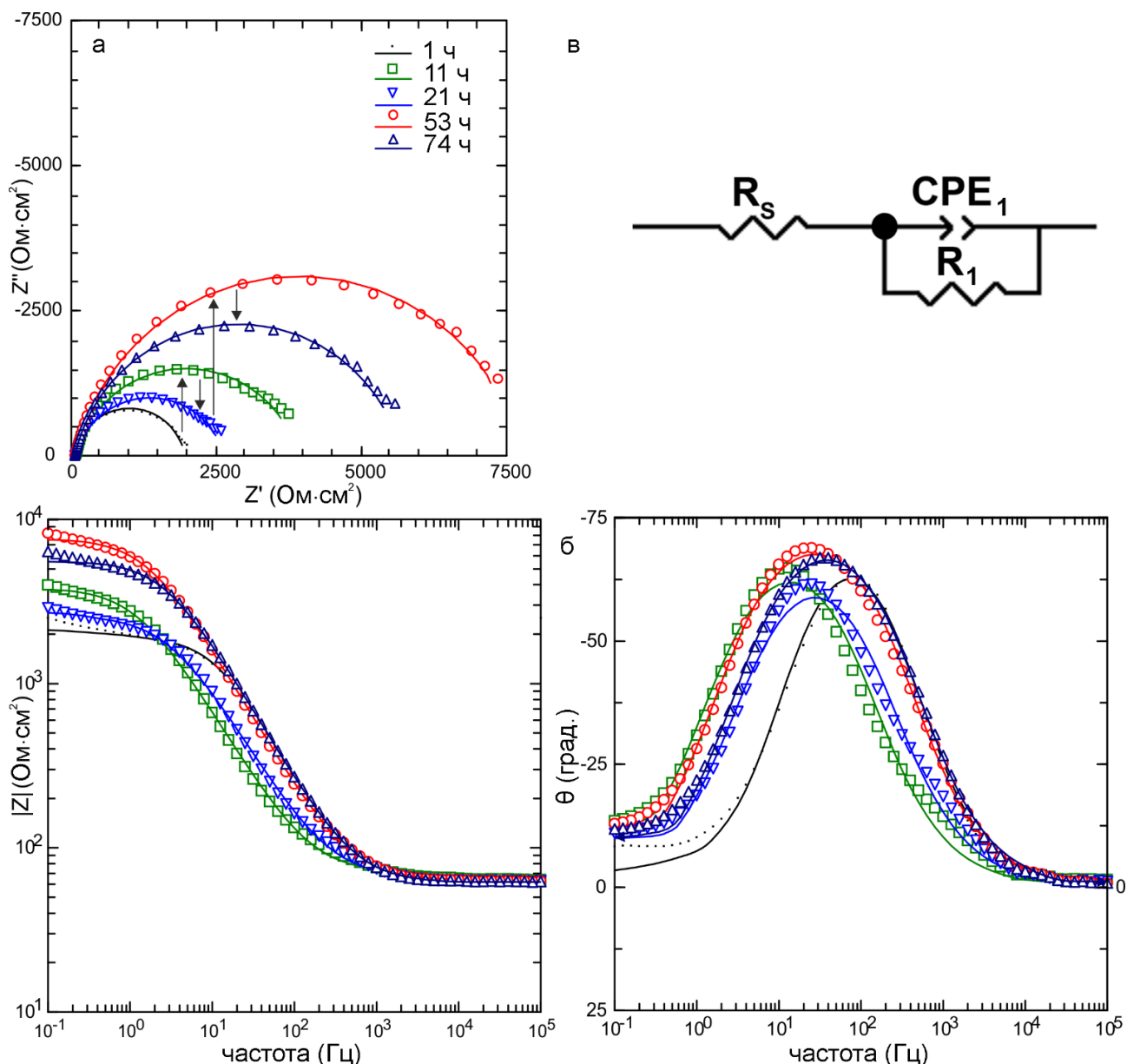


Рисунок 5.15 – Изменение EIS-спектров (диаграмма Найквиста (а), диаграмма Бode (б)) в течение выдержки образца из магниевого сплава МА8 в растворе NaCl. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (в). Расчетные параметры представлены в таблице 5.2. Стрелки на рисунке (а) показывают следующий по времени спектр

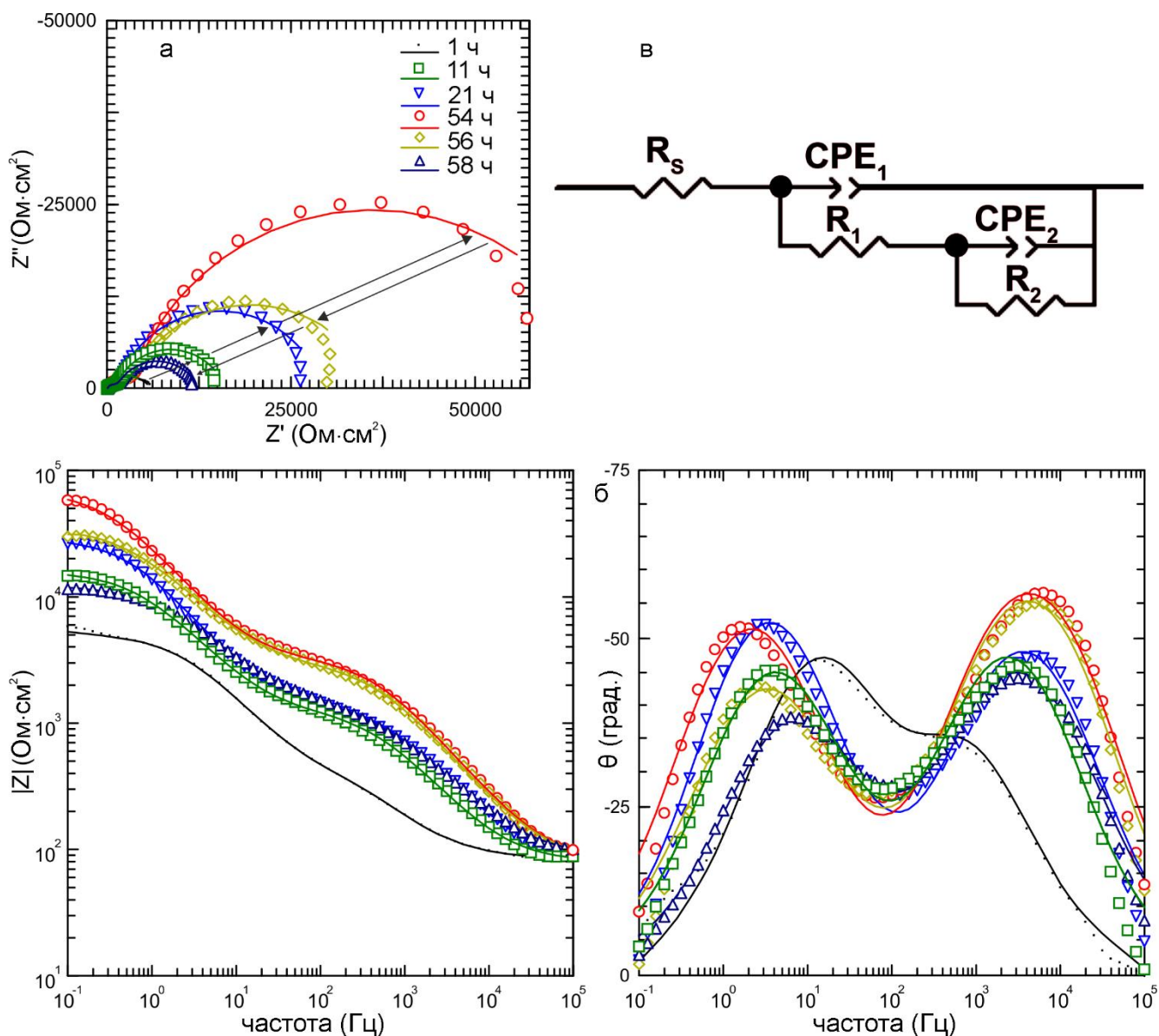


Рисунок 5.16 – Изменение EIS-спектров (диаграмма Найквиста (а), диаграмма Бode (б)) со временем для образца из магниевого сплава МА8 в среде МЕМ. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (в) (расчетные параметры в таблице 5.3). Стрелки на рисунке (а) показывают следующий по времени спектр

Импедансные спектры (рисунок 5.15 а, б) фиксируют наличие одной временной константы, которая соответствует частично защищающей оксидно-гидроксидной коррозионной пленке на поверхности сплава магния в растворе NaCl. Изменения во времени, обусловленные морфологией и неоднородностями свойств поверхностных слоев, образующихся при выдержке образцов в растворах МЕМ и NaCl, показаны на графиках зависимости фазового угла  $\theta$  от частоты (рисунки 5.15б, 5.16б).

Таблица 5.2 – Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 в течение 74 ч выдержки в растворе NaCl

Время выдержки, ч	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_1$ , Ф/см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,91	$1,9 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
3	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
5	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,76	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
7	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,81	$2,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
9	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,82	$2,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
11	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
13	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,84	$4,2 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
16	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
18	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
21	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,84	$2,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
24	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,2 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
26	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,3 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
28	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
30	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,3 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
32	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
34	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
36	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
39	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
46	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,84	$2,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
48	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
50	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
53	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$7,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
55	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
57	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
59	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
61	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
64	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,7 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
69	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$3,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
71	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
74	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 5.3 – Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов, изготовленных из сплава магния МА8, в течение 74 ч выдержки в среде MEM

Время выдержки, ч	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_1$ , Ф/см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_2$ , Ф/см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$			$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
1	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,85	$0,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,72	$4,1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
3	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,77	$0,6 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,73	$7,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
5	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,78	$0,8 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,74	$9,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
7	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,0 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,76	$1,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
9	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,76	$0,9 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,80	$8,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
11	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,2 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
13	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,4 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,80	$1,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
16	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,80	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
18	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,2 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,9 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
20	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,4 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,83	$2,1 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
22	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,83	$2,8 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
24	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,6 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,80	$2,8 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
27	$9,9 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,1 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
33	$8,6 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,1 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
40	$7,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,80	$3,2 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
47	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	0,81	$3,3 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
49	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,81	$2,3 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,78	$3,7 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
51	$4,8 \cdot 10^{-7}$	0,82	$2,6 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	0,77	$4,6 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
54	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$3,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,80	$6,6 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
56	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,80	$3,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,75	$3,3 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
58	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,73	$1,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,1 \cdot 10^4$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
60	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,67	$0,8 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,5 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
62	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,86	$0,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
65	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,98	79	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,73	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
67	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,98	76	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,74	$0,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
69	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,99	68	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,75	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
71	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,98	67	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,76	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
74	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,98	63	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,76	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Для образца в растворе NaCl небольшое изменение во времени максимума фазового угла связано с длительными процессами образования и разрушения поверхностной пленки. ЭЭС, используемая для моделирования EIS-данных (рисунок 5.15в), состоит из  $R_s$  (сопротивление электролита) и параллельно соединенных элемента постоянного сдвига фаз  $CPE_1$  и сопротивления  $R_1$ , описывающих емкостное и резистивное поведение коррозионного слоя соответственно.

На спектрах для образца сплава МА8 в МЕМ (рисунок 5.16б) присутствуют две временные константы и на низких частотах появляются первые признаки третьей временной константы. Это означает, что дополнительный плотный слой продуктов коррозии формируется поверх пленки  $Mg(OH)_2$ . Этот слой обладает более высокими защитными свойствами, что снижает процесс деградации магниевого сплава в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl. Появление третьей временной константы на низких частотах может являться свидетельством протекания коррозионных процессов на поверхности сплава, приводящих к его растворению [231,444]. В исследовании [167] была установлена двухслойная структура коррозионной пленки, образующейся в среде DMEM. Поэтому для сплава магния МА8 в МЕМ использовалась ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух  $R$ - $CPE$ -цепочек (рисунок 5.16в) [40,108,112,204,320,375,445–450]. Элементы ЭЭС для сплава МА8 в МЕМ (рисунок 5.16в) включают  $R_s$  (сопротивление электролита), элемент постоянного сдвига фаз  $CPE_1$ , параллельно соединенный с сопротивлением  $R_1$  (представляющие емкостной и резистивный параметры внешнего коррозионного слоя),  $CPE_2$ , параллельно соединенный с сопротивлением  $R_2$  (отвечающие за емкостную и резистивную составляющие внутреннего коррозионного слоя).

Изменение расчетных параметров  $C$  и  $R$  в ходе выдержки образцов (таблицы 5.2, 5.3) в растворах NaCl и МЕМ представлено на рисунках 5.17, 5.18 соответственно. Для образца в растворе NaCl после первых нескольких часов были установлены тенденции снижения емкости  $C_1$  (емкость пленки продуктов коррозии) и роста  $R_1$ . Параметр  $n$  изменяется в диапазоне от 0,8 до 0,9, что свидетельствует о высоком уровне гомогенности оксидной пленки. Изменение этих параметров указывает на образование частично защищающей пленки продукта коррозии  $Mg(OH)_2$ .

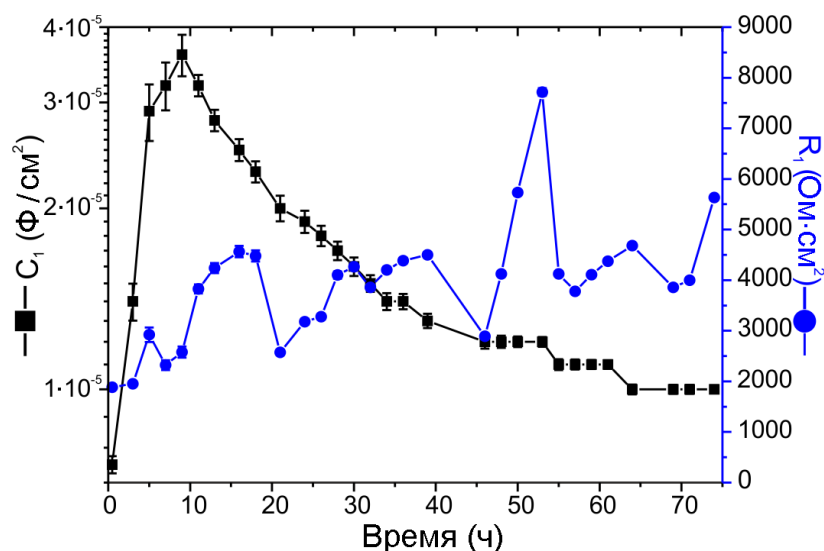


Рисунок 5.17 – Изменение расчетных параметров эффективной емкости ( $C_1$ ) и сопротивления ( $R_1$ ) (см. таблицу 5.2) слоя продуктов коррозии для образца в течение 74 ч выдержки в растворе NaCl

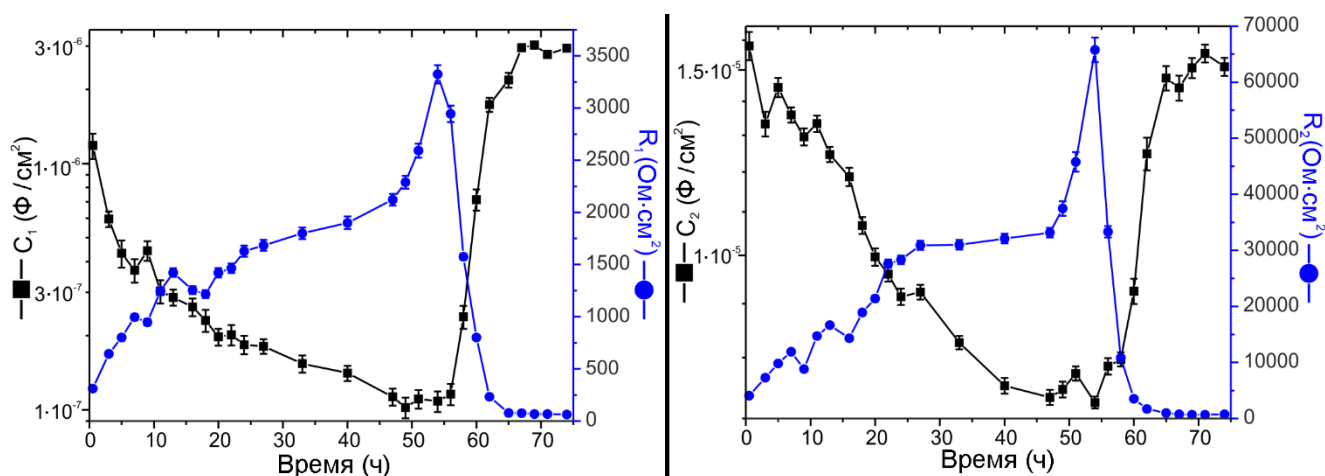


Рисунок 5.18 – Изменение расчетных параметров емкости и сопротивления слоев продуктов коррозии ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $R_1$  и  $R_2$ ) (см. таблицу 5.3) для образца в течение 74 ч выдержки в растворе MEM

Тенденция снижения емкости внешнего ( $C_1$ ) и внутреннего ( $C_2$ ) коррозионных слоев для образца в MEM в течение 54 ч выдержки обусловлена увеличением толщины указанных слоев, состоящих из продуктов коррозии (рисунок 5.18). Неоднородность исследуемой поверхности описывается параметром  $n$ , значение которого меньше 1 (таблицы 5.2, 5.3). Следует отметить, что экспоненциальные коэффициенты  $CPE$  для образцов в растворах NaCl и MEM (таблицы 5.2, 5.3) не изменились в достаточной степени, чтобы внести существенную поправку в интерпретацию тенденции изменения толщины покрытия, используя анализ параметра  $Q$ . Значения  $n$  параметров  $CPE_1$  и  $CPE_2$

для образца в МЕМ варьируют от 0,8 до 1,0 и от 0,7 до 0,8 соответственно, что говорит о емкостном поведении *CPE*. Изменения значений *C* и *Q* во времени обнаруживают сходную тенденцию их поведения (таблицы 5.2, 5.3, рисунки 5.17–5.19). Следовательно, характер изменения *C* и *Q* является результатом процесса образования на поверхности образца продуктов коррозии, снижающих скорость деградации материала. Через 54 ч параметры *C* и *Q* начинают увеличиваться, что является следствием разрушения коррозионной пленки. Изменение значений сопротивления внешнего и внутреннего слоев ( $R_1$ ) и ( $R_2$ ) (таблица 5.3, рисунок 5.18) во время выдержки образца также подтверждает увеличение защитных свойств поверхностной пленки в результате уменьшения общего количества дефектов на поверхности (в течение 54 ч) и деградацию защитного слоя после 54 ч.

Изменение значений модуля импеданса со временем, измеренного на низкой частоте ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ ), представлено на рисунке 5.20. Значение модуля импеданса для образца в МЕМ постепенно увеличивается в течение 54 ч с  $5,5 \cdot 10^3$  до  $5,8 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>, а затем существенно снижается до  $1,0 \cdot 10^3$  Ом·см<sup>2</sup>. Это связано с процессами, последовательно протекающими на поверхности образца: образованием слоя продуктов коррозии (до 54 ч) и его разрушением (через 54 ч). Модуль импеданса для образца в растворе NaCl практически не меняется в течение 74 ч. Для данного образца были зафиксированы периоды роста и спада модуля импеданса с максимальным значением  $8,2 \cdot 10^3$  Ом·см<sup>2</sup> после 53 ч выдержки. Величина модуля импеданса для образца в МЕМ выше, чем в растворе NaCl, в течение большей части времени эксперимента (рисунок 5.20).

Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте (рисунок 5.20, кривая для МЕМ), и все рассчитанные параметры ЭЭС (таблица 5.3, рисунок 5.18) подчиняются вышеупомянутой тенденции, согласно которой точка 54 ч является временем начала разрушения пленки. Изображение поверхности образца, полученное во время его выдержки в МЕМ, подтверждает процесс деградации поверхностной пленки через 54 ч (рисунок 5.21).



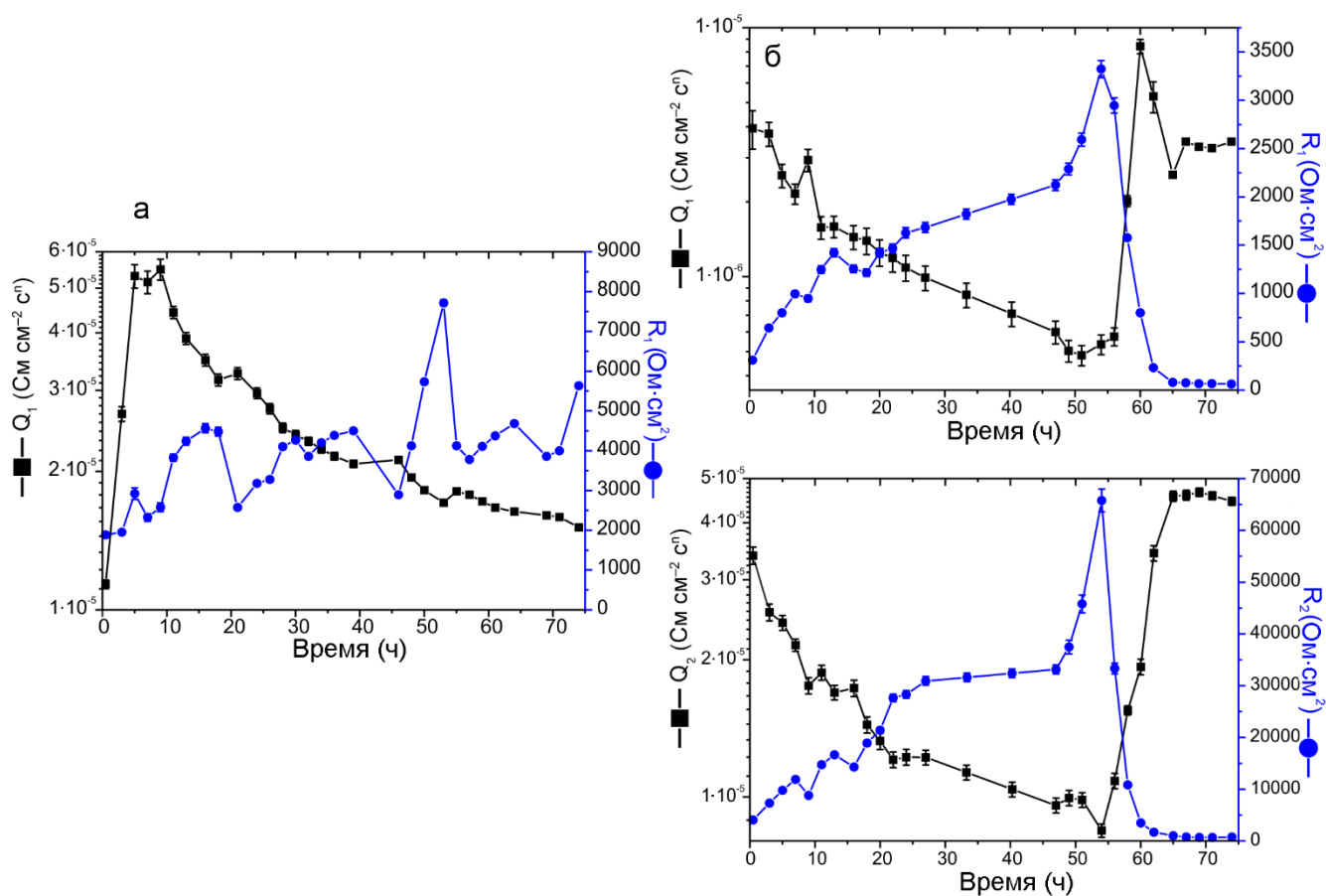


Рисунок 5.19 – Изменение расчетных параметров элементов эквивалентной электрической схемы  $Q_1$  и  $R_1$  (а) и  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $R_1$  и  $R_2$  (б), представленных в таблицах 5.2 и 5.3 соответственно, для образцов в течение 74 ч выдержки в двух средах: а – 0,83 % NaCl, б – MEM

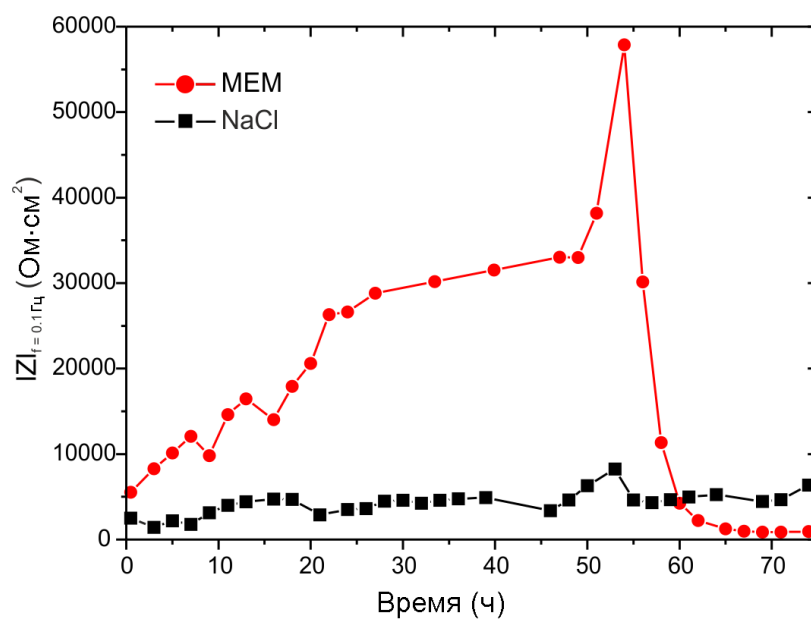


Рисунок 5.20 – Изменение модуля импеданса ( $|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$ ) при выдержке образца в растворах NaCl и MEM

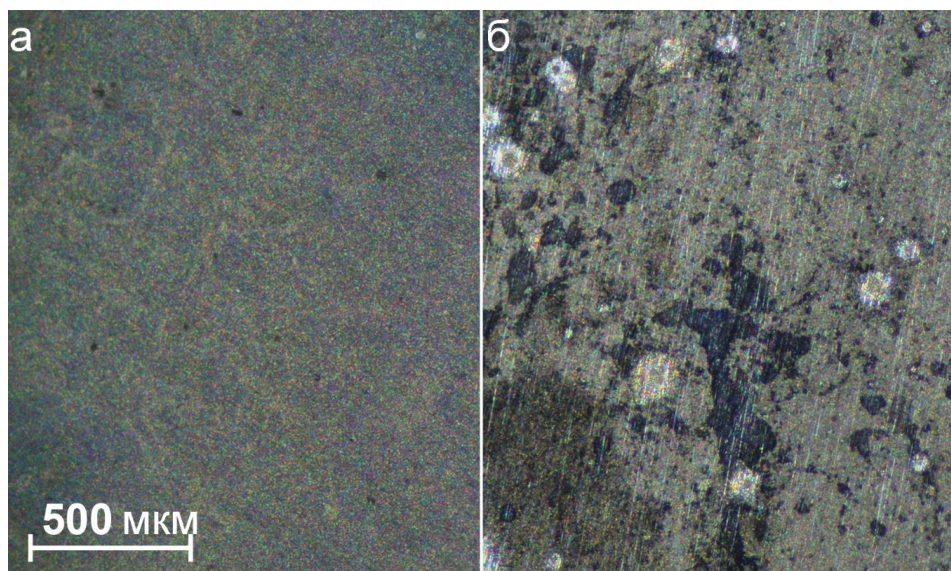


Рисунок 5.21 – Фотографии поверхности образца сплава магния МА8 после 40 ч (а) и 64 ч (б) выдержки образца в среде МЕМ, подтверждающие деградацию поверхностной пленки, реализующуюся между двумя временными точками

С целью изучения изменения электродного потенциала сплава магния в растворах NaCl и МЕМ его значение фиксировали в течение 110 ч выдержки образцов. Для образца в NaCl было зафиксировано несколько периодов роста и снижения потенциала (рисунок 5.22), однако в среднем его величина изменялась незначительно, среднее значение составило  $(-1,60 \pm 0,03)$  В. Для образца в МЕМ значение ОСР серьезно варьировало во время эксперимента. Как и модуль импеданса (рисунок 5.20), электродный потенциал для сплава в МЕМ непрерывно увеличивался (до  $-1,44$  В) в течение 54 ч, а затем уменьшался (до  $-1,95$  В) в течение последующих 20 ч. Через 74 ч выдержки образца электродный потенциал снова начал расти. Это свидетельство того, что процесс формирования и разрушения пленки является динамическим. Данные периоды роста и деградации коррозионной пленки будут продолжаться до тех пор, пока не будут израсходованы компоненты МЕМ, особенно это касается таких ионов, как  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . После этого коррозия Mg будет проходить в соответствии с общей тенденцией его растворения, как в NaCl.

Следует отметить, что, согласно результатам моделирования EIS-данных (таблицы 5.2, 5.3), общее сопротивление ( $R_1 + R_2$ ) пленки, сформированной в МЕМ, было равно  $69,3 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ , что в 9 раз выше, чем сопротивление поверхностной пленки, образованной в растворе NaCl ( $7,7 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  через 53 ч выдержки). Это указывает на более высокие защитные свойства пленки из осажденных продуктов коррозии,

сформированной на поверхности сплава магния МА8 в среде МЕМ, снижающей скорость разрушения материала, по сравнению с пленкой, образованной в растворе NaCl. Такое поведение объясняется постепенным ростом слоя магнийзамещенного гидроксиапатита, частично защищающего магниевый сплав от коррозионного разрушения. Полученные результаты аналогичны данным, представленным в работе [171].

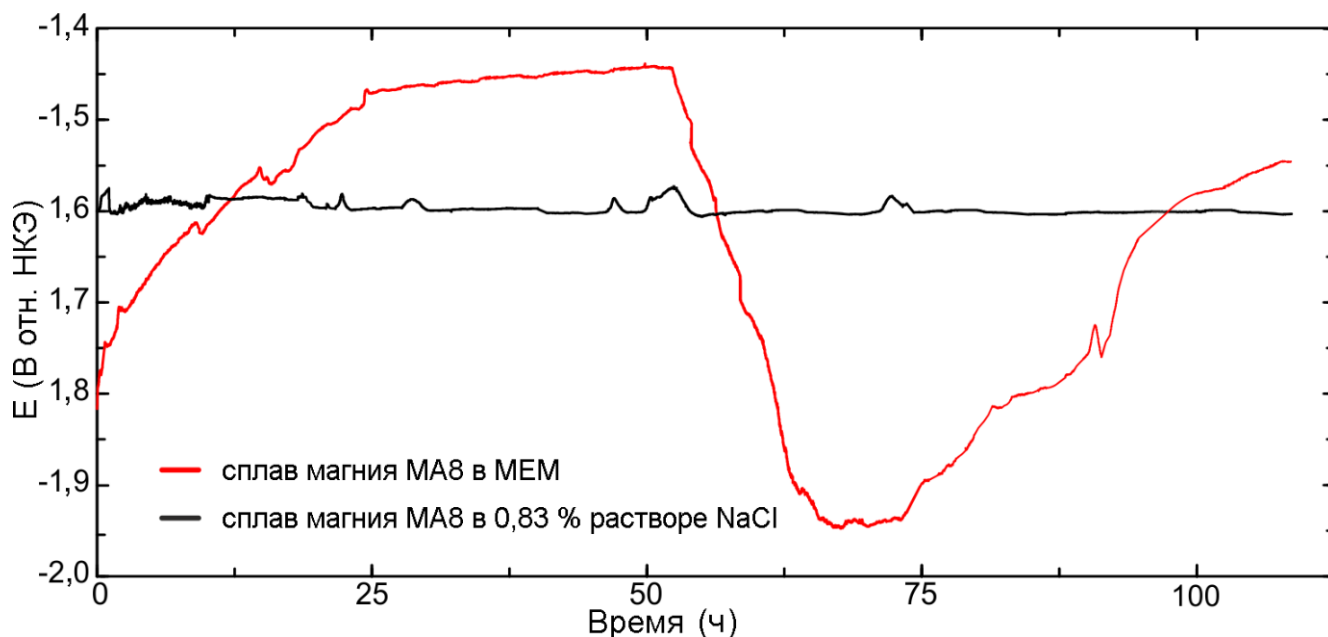


Рисунок 5.22 – Изменение электродного потенциала со временем выдержки образцов из сплава МА8 в среде МЕМ и в 0,83 % растворе NaCl

### 5.2.2 Химический состав поверхностной пленки, сформированной на сплаве МА8 в МЕМ

После 30 дней выдержки в коррозионных растворах образцы были извлечены, промыты деионизированной водой и высушены на воздухе. Спектроскопия комбинационного рассеяния является подходящим методом для исследования покрытий на металлах и их сплавах [164], в данной работе она использовалась для установления состава слоев поверхностной пленки и изучения специфичных продуктов коррозии, образующихся в результате пребывания магниевого сплава в среде МЕМ.

Спектры КР и фотографии поверхности были получены с использованием конфокального микрорамановского спектрометра alpha 500 согласно методике, представленной в пункте 2.7.5.4. Спектры КР поверхностной пленки, сформированной после погружения образца в коррозионный раствор, записывали в интервале от 300 до

4000  $\text{см}^{-1}$  на площади  $250 \times 250$  мкм. Полученная карта данных содержала  $250 \times 250$  спектров. Время интегрирования, использованное для получения спектра, было равно 0,5 с. В данной работе представлен усредненный по исследуемой области поверхности спектр комбинационного рассеяния.

Спектры КР были записаны на участке, отмеченном на рисунке 5.23а рамкой. Полученный усредненный спектр приведен на рисунке 5.23б. Отчетливые пики при 417 и 3788  $\text{см}^{-1}$  представлены валентными колебаниями связи (O–H) в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [451]. В спектре зафиксирована широкая полоса в диапазоне волновых чисел 3500–2800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям гидроксильной (–OH) группы (максимум при 3085  $\text{см}^{-1}$ ) [452–454]. Полосы комбинационного рассеяния, обнаруженные при 405  $\text{см}^{-1}$  (изгибные колебания  $\nu_2$ ), 594  $\text{см}^{-1}$  (внеплоскостные (поперечные) изгибные колебания  $\nu_4$ ) и 1084  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания  $\nu_3$ ), могут быть отнесены к колебаниям  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  функциональных групп [455]. Полоса около 960  $\text{см}^{-1}$  соответствует симметричным валентным колебаниям  $\nu_1$  связи (P–O) функциональной группы  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Выраженная полоса при 960  $\text{см}^{-1}$  подтверждает образование гидроксиапатита после 30 дней выдержки в среде MEM. Это связано с симметричным валентным колебанием ( $\nu_1$ ) группы  $\text{PO}_4^{3-}$  апатитовой фазы [455–457].

Благодаря присутствию в MEM таких аминокислот, как глутамин, который имеет дополнительную незаряженную аминогруппу и очень чувствителен в области 1500–1800  $\text{см}^{-1}$ , спектр комбинационного рассеяния имеет широкую полосу, где наблюдается наложение  $\nu$   $\text{COO}^-$ ,  $\delta$   $\text{NH}_3^+$ ,  $\nu$  C=O и  $\delta$   $\text{NH}_2$  колебаний [458–460]. Изгибные колебания группы  $\text{NH}^+$  зафиксированы при  $\sim 1640$   $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания  $\text{COO}^-$  при  $\sim 1600$   $\text{см}^{-1}$  [458–460], а полоса при 1705  $\text{см}^{-1}$  может быть связана с  $\nu$  C=O [452,454,461].

Пик в диапазоне спектра 900–1100  $\text{см}^{-1}$  может быть связан с несколькими валентными колебаниями связей C–C и C–N,  $\nu$  (C–C) и  $\nu$  (C–N). Полоса при 1135  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к  $\text{NH}_3^+$ , полоса при 1242  $\text{см}^{-1}$  – к торсионным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ ,  $\tau$   $\text{CH}_2$ , полосы в области 1300–1375  $\text{см}^{-1}$  – к деформационным колебаниям групп  $\text{CH}$ ,  $\delta$   $\text{CH}$  [462], полоса при 1476  $\text{см}^{-1}$  – к валентным колебаниям связи C–N [462].

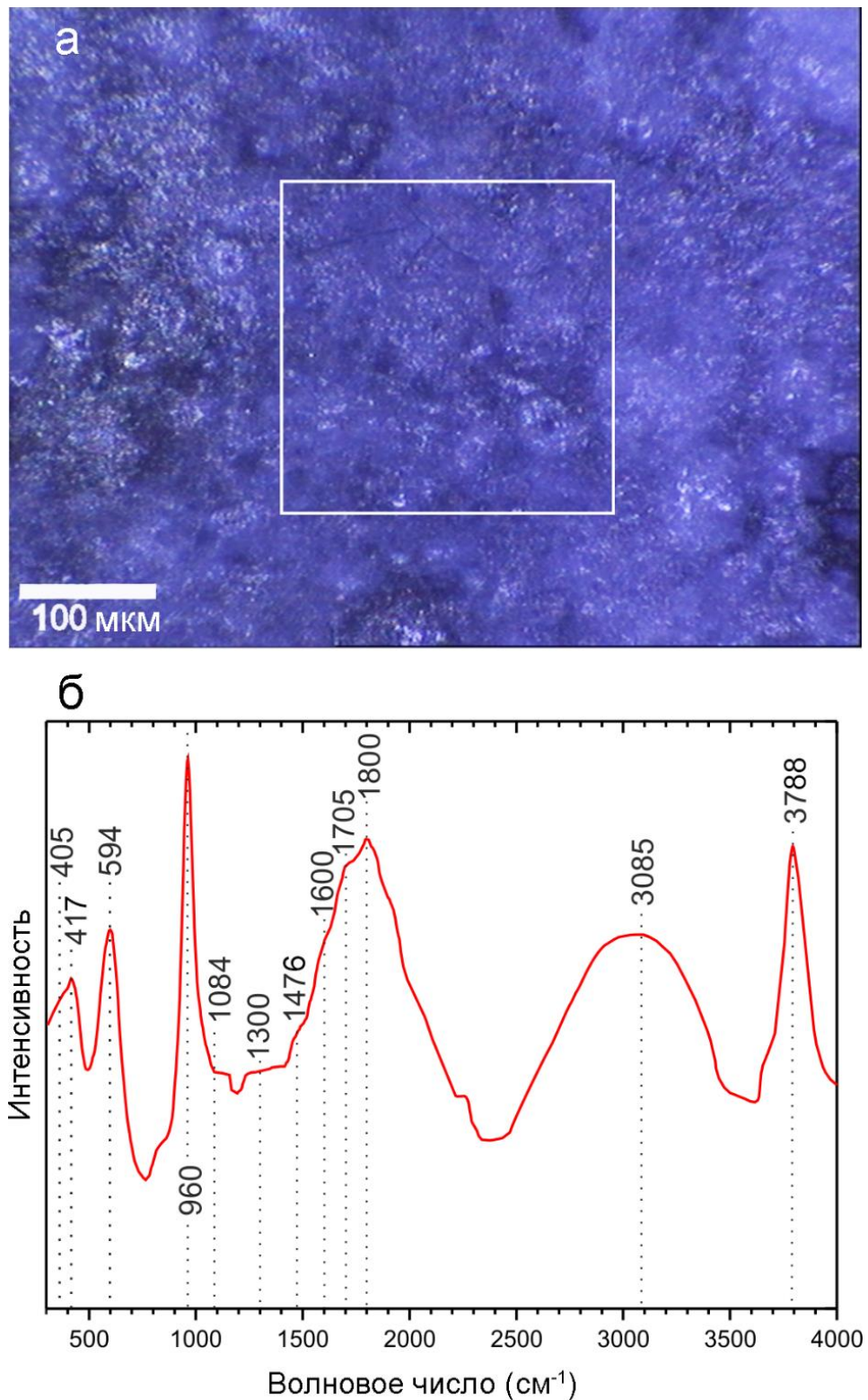


Рисунок 5.23 – Исследуемая область (а) и полученный усредненный спектр комбинационного рассеяния (б) для образца сплава магния МА8 после 30 дней выдержки в МЕМ

После 30-дневной выдержки в МЕМ на одном из образцов был подготовлен поперечный шлиф с помощью системы Tegramin-25 по методике, указанной в п. 2.4. Образцы закрепляли акриловой смолой ViaFix. Поперечный шлиф использовали для изучения морфологии слоя продуктов коррозии, а также распределения элементов в

сформированных поверхностных слоях с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. СЭМ-изображения поперечного сечения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ. Распределение элементов по поперечному сечению установлено с помощью ЭДС-приставки с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80.

Анализ СЭМ–ЭДС-карт (рисунок 5.24) свидетельствует о двухслойной структуре пленки продуктов коррозии, образованных в среде МЕМ. Элементный состав внутреннего подслоя представлен преимущественно Mg и O (рисунок 5.24 в, г), а внешнего – Ca, P, C и O (рисунок 5.24 г, д, е, ж). Толщина слоя продуктов коррозии составила 15–25 мкм.

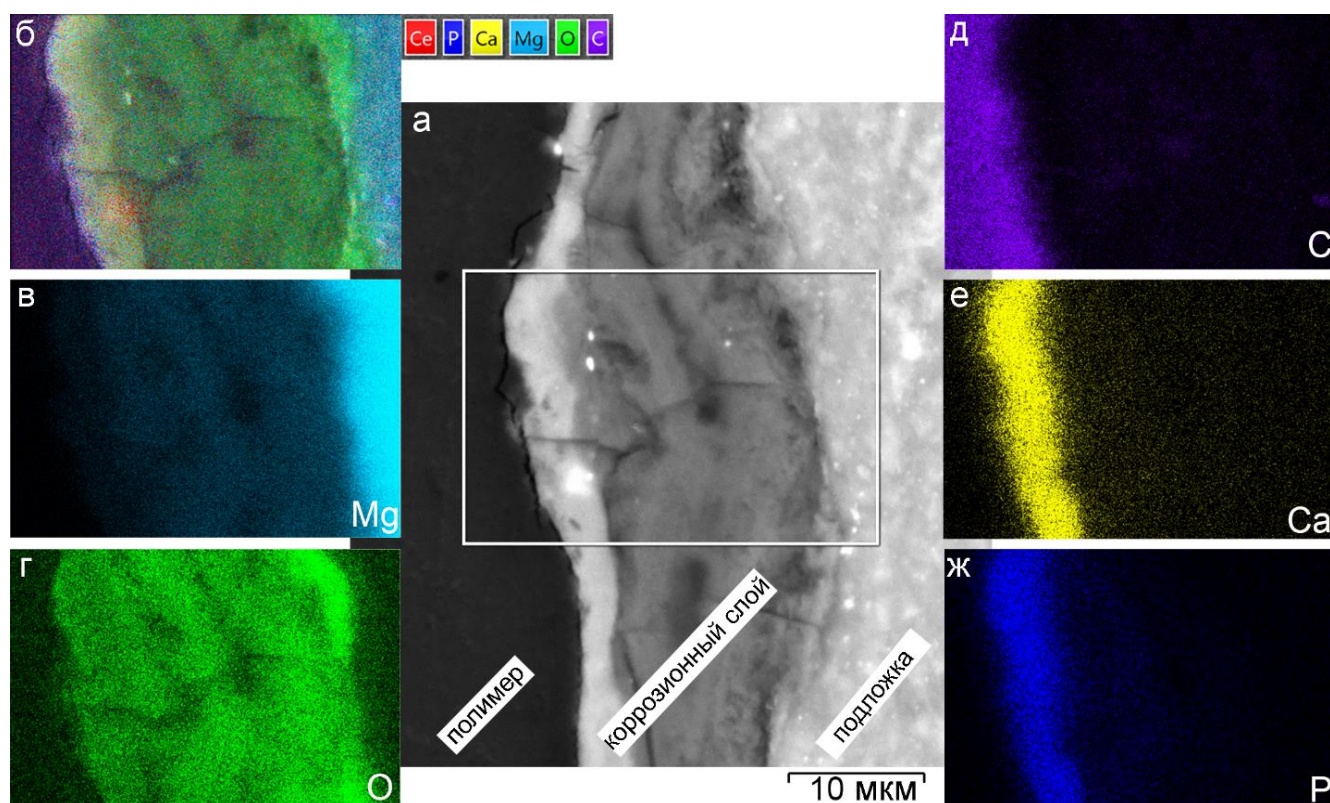


Рисунок 5.24 – СЭМ-изображение и распределение элементов по поперечному сечению образца из сплава магния МА8 со слоем продуктов коррозии после 30 дней выдержки в среде МЕМ: СЭМ (а) и СЭМ–ЭДС-изображения (б), а также карты распределения элементов Mg (в), O (г), C (д), Ca (е), P (ж)

Объединенные результаты спектров комбинационного рассеяния (рисунок 5.23) и СЭМ–ЭДС-карт (рисунок 5.24) показывают, что соединения  $MgO/Mg(OH)_2$  образуют внутренний подслой продуктов коррозии, сформированных в МЕМ, а соединения общего состава  $Ca_x(H_yPO_4)_z$  – внешний слой. Среди кальций-фосфатных соединений

гидроксиапатит ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), по данным комбинационного рассеяния, может образоваться также во внешнем слое. Образование гидроксиапатита или гидроксиапатитоподобного продукта (магнийзамещенного гидроксиапатита) в качестве одного из продуктов коррозии в условиях, близких к данной работе, было подтверждено различными методами в нескольких статьях [167,169,172,201,409,415,463,464]. Внешний слой также содержит адсорбированные органические вещества и, вероятно,  $\text{MgCO}_3$ , что подтверждают наличие соответствующих функциональных групп ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2$ ) (рисунок 5.23б) и высокая концентрация углерода (рисунок 5.24 б, д). Согласно СЭМ–ЭДС-анализу (рисунок 5.24б), граница раздела между внутренним и внешним слоями содержит церий. Это связано с растворением магниевой матрицы и интерметаллических фаз, присутствующих в сплаве МА8, содержащих Се, например  $\text{Mg}_9\text{Ce}$  [131].

### 5.2.3 Механизм коррозии сплава МА8 в среде МЕМ

Для изучения механизма формирования пленки продуктов коррозии на магниевом сплаве МА8 в МЕМ были получены поперечные сечения образцов после 8, 24, 40 и 64 ч выдержки в соответствии с изменениями в поведении образца во времени, зафиксированными методами ОСР и EIS (рисунки 5.16, 5.18–5.20, 5.22). Согласно вышеупомянутым результатам, в течение первых 54 ч образуется поверхностный слой и после этого происходит его разрушение. Для изучения стадий развития пленки были построены СЭМ–ЭДС-карты распределения элементов в сформированном поверхностном слое (рисунок 5.25). Результаты исследования позволили выявить три стадии эволюции слоя продуктов коррозии: активация поверхности / рост пленки, ее частичная деградация, формирование внешнего углеродсодержащего слоя.

На основе экспериментальных результатов представлена схематическая иллюстрация возможного механизма коррозии магниевое сплава в МЕМ (рисунок 5.26). При выдержке образца в МЕМ в течение 40 ч (рисунок 5.25 а–в) образуется тонкая пленка, состоящая в основном из Са-, Р-, О-содержащих соединений (рисунок 5.25 в1–в3). Это первая стадия процесса коррозии образцов в МЕМ.

Первую стадию коррозии (рисунок 5.26а) характеризуют возможные химические реакции (5.6–5.9), а также катодная (4.3) и анодная (4.4) реакции, реакции формирования гидроксида магния (5.2) и гидроксиапатита (5.4) как одного из составляющих Са–Р слоя:

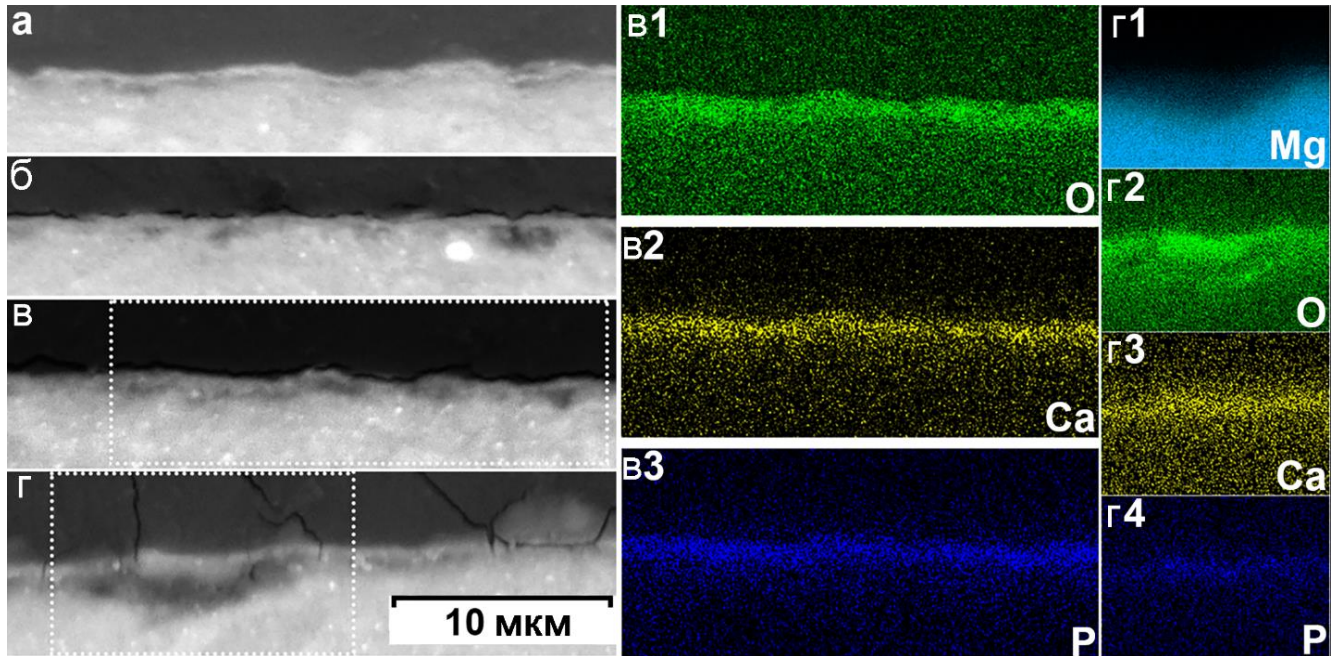
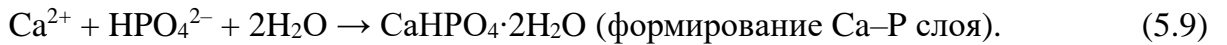
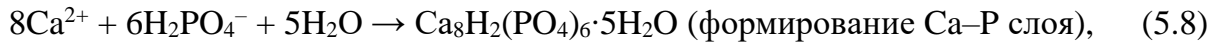


Рисунок 5.25 – СЭМ-изображения поперечного сечения образцов после 8 (а), 24 (б), 40 (в) и 64 (г) ч выдержки в среде MEM. ЭДС-карты распределения элементов О (в1), Са (в2), Р (в3) и Mg (г1), О (г2), Са (г3), Р (г4) в слое продуктов коррозии после 40 (в1–в3) и 64 ч (г1–г4) соответственно выдержки образца в MEM

По результатам раздела 5.1 данной работы, значения локального рН, измеренные над поверхностью магниевого сплава МА8 в течение 70 ч выдержки в MEM, находились в диапазоне 7,5–8,5. Было сделано предположение, что образование защитного слоя из магнийзамещенного гидроксиапатита стабилизирует значения рН MEM около 8,0 и ингибирует коррозию магния. Для корреляции возможных реакций, протекающих на поверхности сплава Mg в MEM, со значениями локального рН, представленными в разделе 5.1, была построена диаграмма с использованием программы Hydra/Medusa® [465] (рисунок 5.27). Полученная диаграмма показывает значения логарифма концентрации ионов и соединений как функции от рН для исследуемой системы. Анализ результатов свидетельствует, что соединения  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ , и  $\text{CaCO}_3$  стабильны в диапазоне рН 7–9. Следовательно, наиболее вероятными реакциями,



протекающими на поверхности сплава магния в среде МЕМ при измеренных значениях рН, являются (5.4, 5.10–5.12).

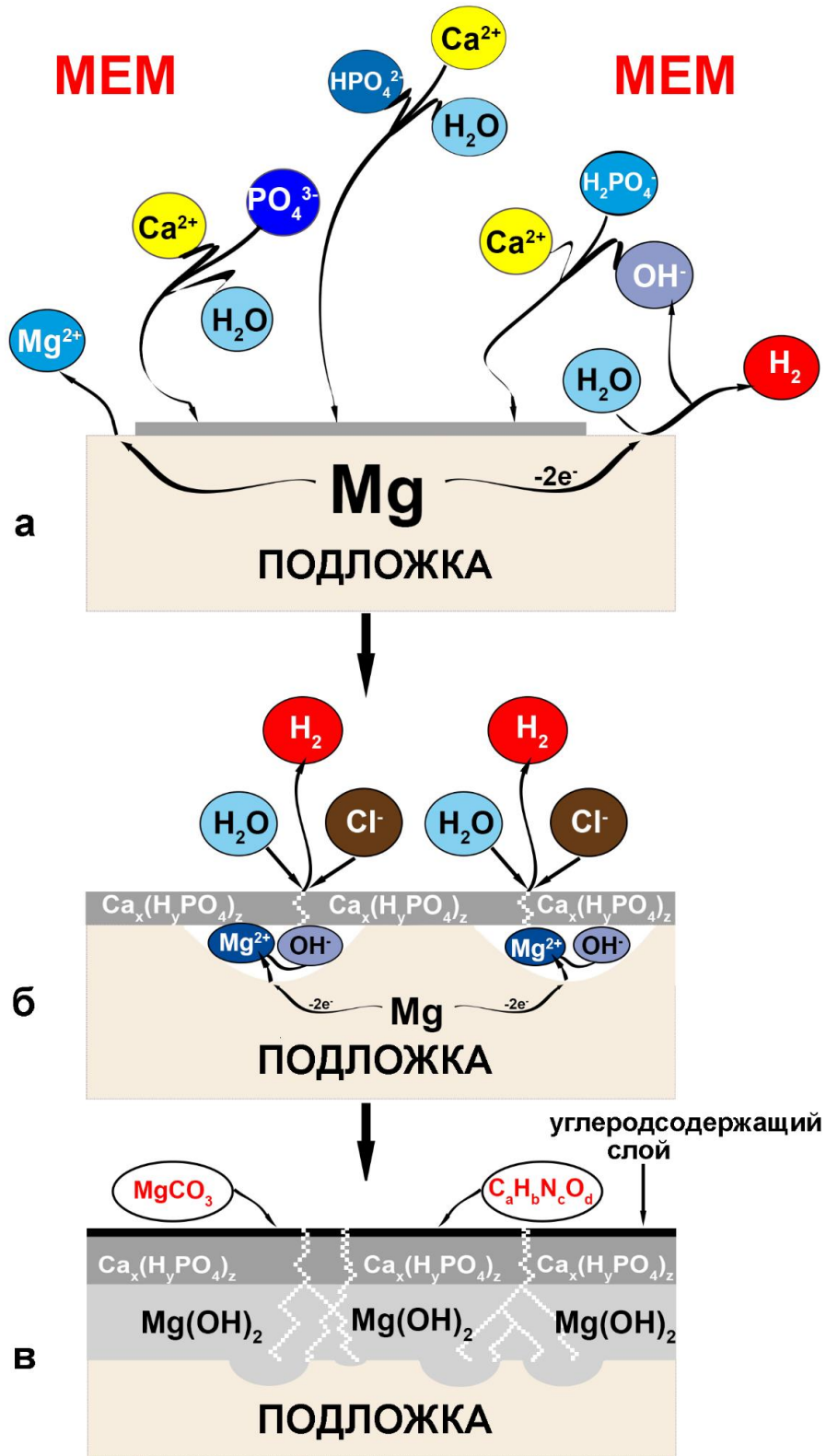
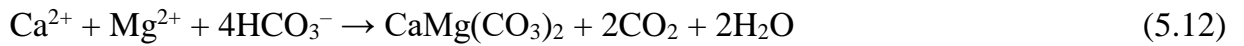


Рисунок 5.26 – Схематическое изображение возможного механизма коррозии сплава магния МА8 в МЕМ. Установлены три стадии (а, б, в) эволюции слоя продуктов коррозии



Неорганические ионы и их концентрация, используемые для построения диаграммы (рисунок 5.27), соответствовали среде МЕМ. Следует отметить, что в процессе выдержки сплава магния в МЕМ концентрация ионов  $\text{Mg}^{2+}$  увеличивается, особенно вблизи поверхности образца, что приводит к смещению равновесия, и образование  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (реакция (5.2)) происходит при более низком рН, чем указано на рисунке 5.27. Этот результат подтверждает термодинамическую вероятность образования гидроксиапатита в составе продуктов коррозии.

Ион	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Na}^+$
Концентрация (мМ)	5,4	125,0	1,8	26,0	0,8	0,8	0,9	142,9

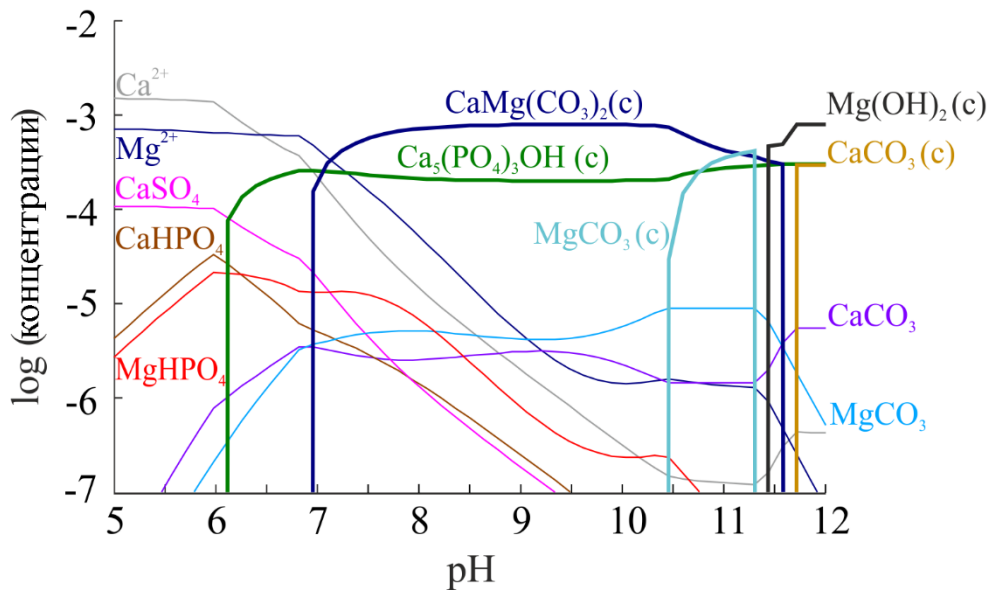


Рисунок 5.27 – Значения логарифма концентрации неорганических компонентов МЕМ и их производных как функции от рН. Символ (с) означает, что вещество имеет кристаллическую структуру. В таблице над рисунком представлены концентрации ионов в МЕМ

В ходе выдержки образца в МЕМ кальций-фосфатный слой начинает расти и растрескиваться, и агрессивная среда проникает к сплаву магния. Это приводит к разрушению материала, появлению участков, заполненных гидроксидом магния (рисунок 5.25 г, г1–г4), образованным в соответствии с реакцией (5.2). Это вторая стадия процесса коррозии (рисунок 5.26б).

Общая толщина слоя продуктов коррозии увеличивается вследствие интенсивной коррозии, протекающей под Ca–P-слоем, и образуется внутренний подслои  $Mg(OH)_2$  (рисунки 5.24а, 5.25г). В то же время разрушение пленки после 54 ч выдержки может быть результатом протекания локального процесса нитевидной коррозии, который не влияет на общее коррозионное поведение образца. Вероятно, первая и вторая стадии коррозионного процесса, а именно образование внешнего Ca–P-слоя и внутреннего подслоя, состоящего из  $Mg(OH)_2$ , могут происходить одновременно. Более того, согласно диаграмме на рисунке 5.27 и результатам раздела 5.1 данной работы,  $Mg(OH)_2$  не является основным продуктом коррозии. Таким образом, коррозионный слой, обедненный магнием и насыщенный кислородом (рисунок 5.25 г, г1–г4), может состоять из гидроксиапатита (кальций-фосфатный слой).

Сравнительный анализ слоя продуктов коррозии после 30 дней (рисунок 5.24а) и после 64 ч выдержки в MEM (рисунок 5.25г) показал, что при длительном пребывании образца в коррозионной среде толщина внешнего слоя увеличивается за счет образования на поверхности Ca–P-соединений и сорбции органических веществ (например,  $C_5H_{10}N_2O_3$  – глутамин,  $C_6H_{14}N_4O_2$  – аргинин и т.д.), а также благодаря формированию  $MgCO_3$ . Формирование C-содержащих соединений подтверждает наличие углерода в самом верхнем слое пленки (рисунок 5.24б). Схема сформированного на поверхности магниевых сплава слоя продуктов коррозии представлена на рисунке 5.26в (третья стадия коррозии магниевых сплава в MEM).

Следует отметить, что в зависимости от состояния поверхности сплава магния и среды последовательность стадий, предложенная на рисунке 5.26, может измениться.

Полученные результаты указывают на более низкую коррозионную активность сплава магния МА8 в среде MEM, чем в 0,83 % растворе NaCl. Тем не менее, чтобы пролонгировать целостность имплантата, необходимо применение защитных биосовместимых покрытий.

Таким образом, был проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в 0,83 % растворе NaCl. С использованием методов EIS, PDP и OCP установлены более высокие защитные свойства продуктов коррозии на поверхности сплава в MEM, по сравнению с продуктами, образовавшимися в 0,83 % растворе NaCl.

Плотность тока коррозии (после 1 ч выдержки образца) была в два раза ниже для образца в MEM, чем для образца в растворе NaCl.

Различные тенденции развития процесса коррозии на магниевом сплаве МА8 в двух средах были установлены путем моделирования экспериментальных результатов, полученных методом EIS с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем. Для образца в MEM были установлены периоды формирования и разрушения слоя продуктов коррозии переменного состава, что обусловлено концентрацией участвующих в реакциях компонентов MEM. Было установлено, что данные процессы будут повторяться до тех пор, пока ионы, участвующие в формировании поверхностного слоя, не будут полностью израсходованы. Максимальное общее сопротивление пленки, сформированной в MEM, в 9 раз превышало значение данного параметра для пленки, сформированной в растворе NaCl.

Анализ данных СЭМ–ЭДС-изображений поперечного сечения слоя продуктов коррозии, образуемого на поверхности сплава магния МА8 в MEM, позволил установить его двухслойную структуру. Взаимодополняющие результаты данных комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализа показали, что соединения  $MgO/Mg(OH)_2$  образуют внутренний подслой продуктов коррозии, тогда как  $Ca_x(H_yPO_4)_z$  (включая гидроксиапатит) входят в состав внешнего слоя. Высокая концентрация углерода в верхнем слое пленки обусловлена образованием  $MgCO_3$  и сорбцией органических компонентов MEM на поверхности материала.

Предложен возможный механизм коррозии сплава магния МА8 в среде MEM, включающий три стадии эволюции состава продуктов коррозии. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образованными на поверхности магниевом сплава в среде MEM.

### **5.3 Контроль процессов биodeградации магниевом сплава с использованием ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий**

Исследование, представленное в этом разделе, направлено на разработку физико-химических основ и методов формирования многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий на поверхности сплавов магния, снижающих скорость биodeградации Mg-содержащих материалов и обеспечивающих их контролируемую резорбцию для персонализированной ортопедии.

Перспективными защитными слоями, позволяющими повысить коррозионную стойкость магниевых сплавов и биологическую активность имплантационного материала, являются кальций-фосфатные покрытия, полученные методом плазменного электролитического оксидирования. Улучшение защитных антикоррозионных свойств ПЭО-слоев может быть реализовано путем формирования композиционного биоактивного покрытия. Такой гибридный модифицированный полимером слой предотвращает доступ коррозионной среды к подложке из сплава Mg и в то же время увеличивает скорость роста костной ткани. Контроль над деградацией имплантата из магниевых сплавов создает новые возможности персонализированной ортопедии для лечения травм костей различных возрастных категорий [15,164].

Одна из задач, решаемая в работе, состояла в импрегнировании ультрадисперсным политетрафторэтиленом ПЭО-покрытия, содержащего гидроксиапатит (НА). Стоит отметить, что Всемирная организация здравоохранения квалифицировала ПТФЭ в качестве вещества, которое не является канцерогеном для человека [466]. Следовательно, УПТФЭ является биоинертным полимером [467–473], который имеет хорошую совместимость с организмом человека и может обеспечивать контролируемую скорость деградации имплантата из магниевых сплавов. Предлагаемый подход, ранее не использованный в применении к гетерогенным системам на базе ПЭО, сочетает в себе модификацию поверхности магниевых сплавов методом плазменного электролитического оксидирования и улучшение барьерных свойств ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия. Разработка методов формирования на магниевых сплавах биоактивных покрытий проводилась с контролем их электрохимических характеристик, а также с определением морфологической структуры, состава и гетерогенности формируемых слоев.

В разделах 5.1, 5.2 диссертационной работы было показано, что с учетом особенностей используемой агрессивной среды и различных механизмов коррозии целесообразно проводить электрохимические испытания образцов магниевых сплавов, перспективных для биомедицинского применения, в физиологических средах, а не в простом растворе NaCl. Там же был установлен и описан механизм коррозионной деградации чистого магниевых сплавов MA8 в MEM: локальный pH на поверхности образца не превышал  $(8,5 \pm 0,6)$ , а основным продуктом, образующимся в составе поверхностной пленки, был магнийзамещенный гидроксиапатит.

Электрохимическое поведение многофункциональных активных защитных ПЭО-покрытий с полимерной обработкой и без нее на образцах из магниевого сплава, представленное в данном разделе, было впервые изучено в условиях *in vitro* в синтетической среде для культивирования клеток МЕМ.

Активный контроль за процессом разрушения в среде МЕМ образцов магниевого сплава с покрытием осуществляли с использованием взаимодополняющих независимых методов исследования, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия – EIS, потенциодинамическая поляризация – PDP, измерение электродного потенциала – ОСР [84,87,474] и локальных электрохимических методов (метода сканирующего вибрирующего электрода – SVET и метода сканирующего ионоселективного электрода – SIET) [106,188].

Результаты этого исследования будут способствовать разработке новых защитных покрытий на поверхности магниевых сплавов с целью внедрения этой технологии в медицинскую практику.

### 5.3.1 Характеристика сформированных покрытий

В данных экспериментах образцы из деформируемого магниевого сплава МА8 обрабатывали методом ПЭО в ГФ-электролите по методике, представленной в разделе 2.6.1.

Для определения состава ПЭО-слоя, сформированного на поверхности магниевого сплава МА8, был проведен рентгенофазовый анализ покрытия на дифрактометре SmartLab (рисунок 5.28). Из-за низкой отражающей способности поверхностного слоя РФА показал пики высокой интенсивности, характерные для магния, находящегося в составе сплава. ПЭО-слой состоит из MgO (периклаз), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (форстерит), гидроксиапатита (НА; Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) и силиката натрия–магния (Na<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>). Наличие НА в образце с ПЭО-покрытием указывает на его вероятную биологическую активность по сравнению с ранее изученными ПЭО-слоями, сформированными в Si–F-электролитах [475].

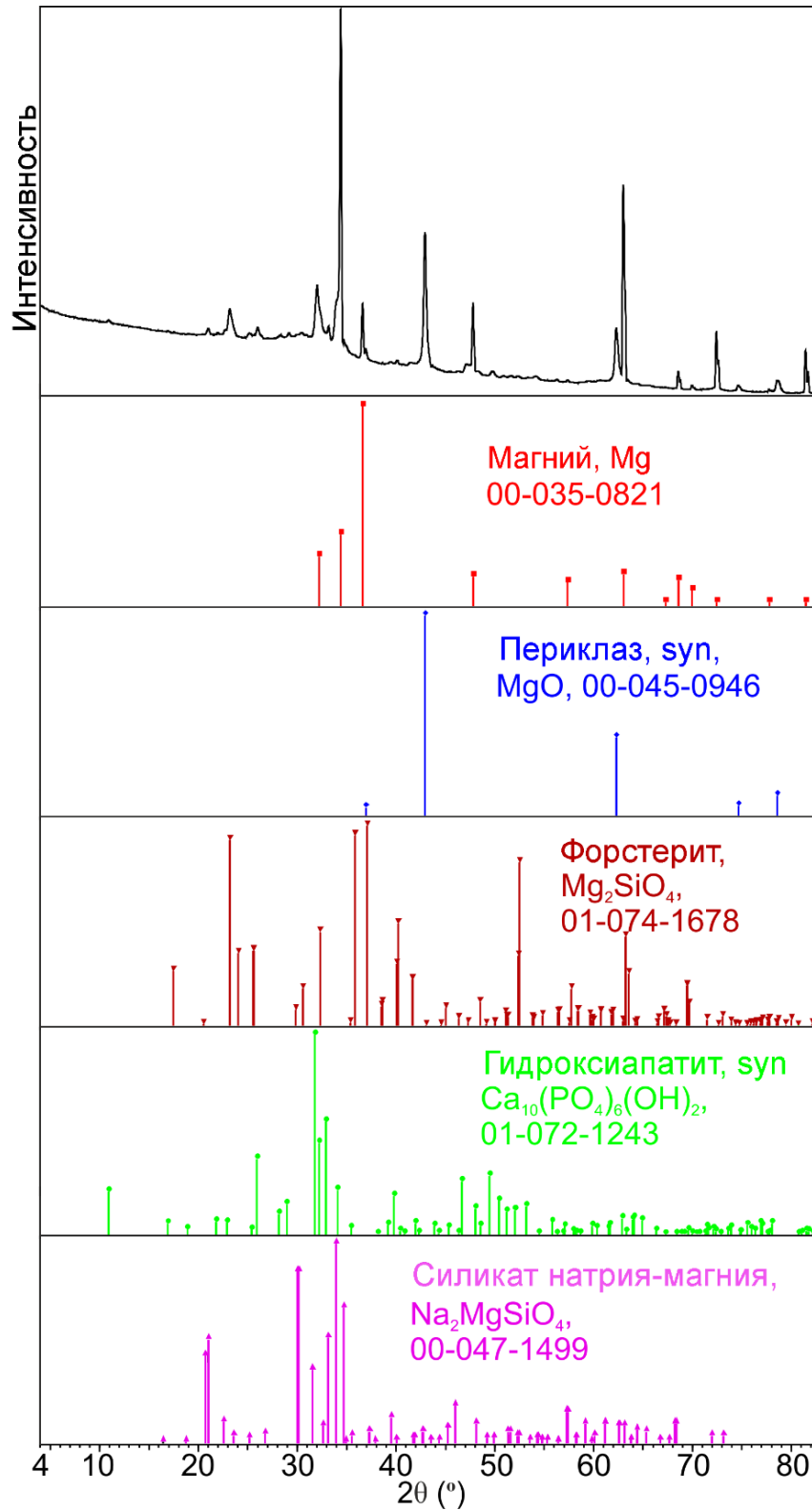


Рисунок 5.28 – Дифрактограмма образца из сплава МА8 с ПЭО-покрытием

### 5.3.2 Исследования методами SVET/SIET локальной коррозионной активности

Локальные методы (SVET и SIET) (Applicable Electronics, США) использованы для установления процессов образования дефектов и питтингов в поверхностных слоях, а также для описания характеристик физико-химических процессов, происходящих на

исследуемом образце. Методология проведения SVET- и SIET-тестов подробно описана в разделе 2.7.2. Ионоселективный микроэлектрод откалиброван в среде MEM при фиксированном значении pH в соответствии с уравнением Нернста, угол наклона электродной функции был равен  $(56,0 \pm 0,7)$  мВ/pH.

Активная исследуемая площадь образца сплава Mg MA8 с ПЭО-покрытием составила  $5,7$  мм<sup>2</sup>. Полученные результаты были проверены дважды на аналогичных образцах. Все SVET- и SIET-карты содержали 1764 экспериментальные точки (сетка данных  $42 \times 42$ ). Образцы, обработанные методом ПЭО, испытывали в среде MEM при потенциале свободной коррозии. Измерения SVET/SIET проводили в течение 3 дней выдержки образцов в MEM. Для моделирования условий эксперимента, наиболее близко имитирующих движение среды в теле человека, раствор в ячейке SVET/SIET непрерывно обновляли с использованием перистальтического насоса со средней скоростью 1–1,5 мл/мин согласно схеме, представленной на рисунке 5.1а.

На рисунке 5.29 показана исследуемая область обработанного методом ПЭО образца на разных этапах изучения материала. На рисунке 5.29 а, б представлена активная поверхность образца, ограниченная воском, перед проведением исследований методами SVET/SIET. Результат изучения локальной электрохимической активности обработанного ПЭО образца на микроуровне показан на рисунке 5.30.

Небольшие изменения плотности тока и pH были обнаружены через 1 ч после выдержки образца (рисунок 5.30 а, г). Через 6 ч зафиксированы первые признаки разрушения покрытия (рисунок 5.30 б, д). В то же время визуально в этот период не были зафиксированы дефекты, питтинги или другие изменения поверхности ПЭО-покрытия (рисунок 5.29в). На рисунке 5.30 в, е показана электрохимическая активность образца после 30 ч выдержки. Значения локальных плотности тока и pH продолжали увеличиваться в ходе выдержки образца в MEM за счет коррозии сплава Mg в результате деградации ПЭО-слоя. После 30 ч коррозионная активность сплава с покрытием, по данным SVET/SIET, практически не изменялась до конца эксперимента. Оптическое изображение поверхности образца после удаления среды MEM (рисунок 5.29г) подтверждает образование дефекта на участке ПЭО-покрытия, где методами SVET и SIET была зафиксирована высокая электрохимическая активность. Цветовая неоднородность зоны дефекта на SVET-карте (рисунок 5.30 б, в) указывает на наличие



катодной зоны внутри анодной за счет присутствия гальванопары, ускоряющей процесс коррозии и деградации материала.

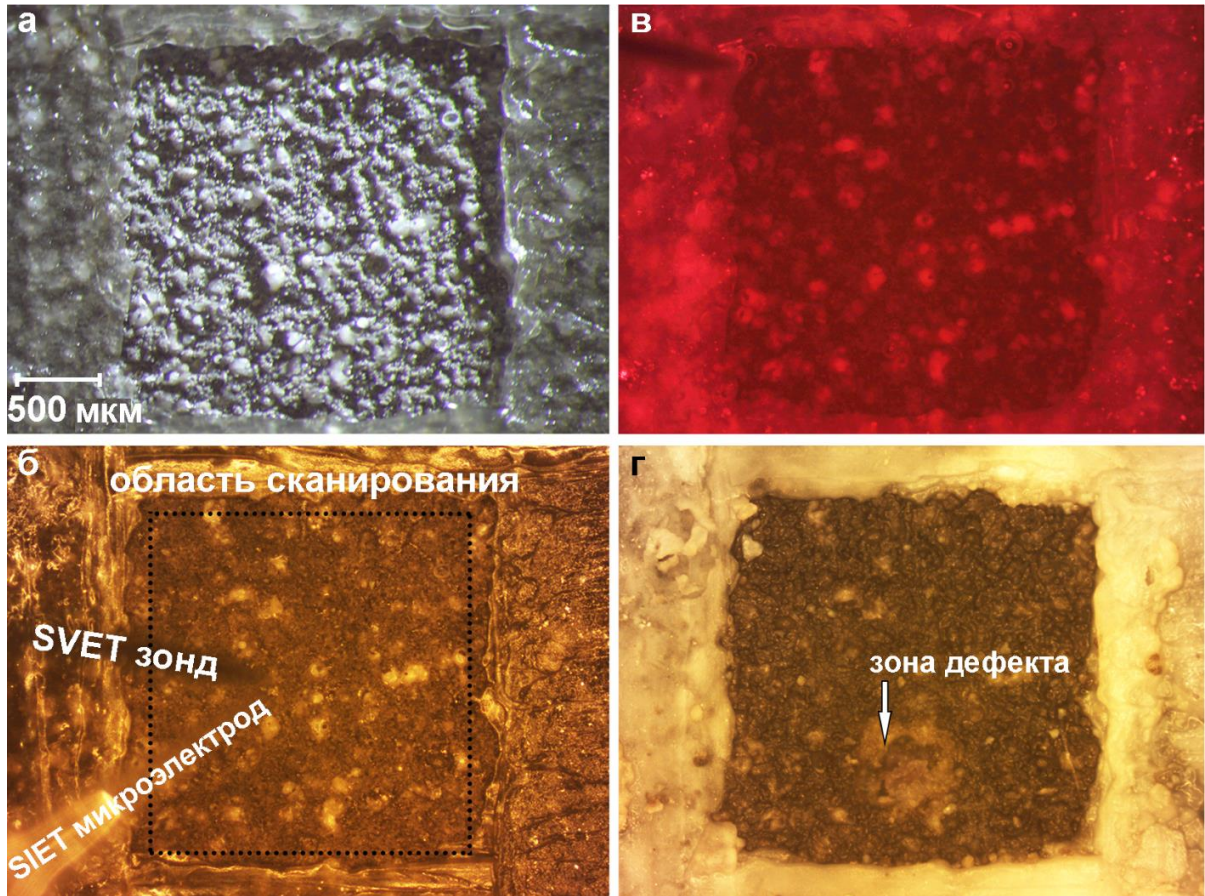


Рисунок 5.29 – Оптические изображения исследуемой области образца, обработанного методом ПЭО: после ограничения воском (а), перед проведением исследований методами SVET/SIET (исследуемая область отмечена рамкой) (б), через 6 ч выдержки образца в среде MEM (в), в конце электрохимических испытаний после удаления MEM (г)

Эволюция значений локальных  $pH_{max}$  и  $pH_{min}$  в течение 72 ч, установленная с использованием метода SIET, представлена на рисунке 5.31. До момента образования дефекта среднее значение  $pH$  было равно ( $7,4 \pm 0,2$ ). После формирования дефекта значения  $pH$  не превышали 9,0, что находится в согласии с результатами исследований, проведенных в разделе 5.1, и соответствует значениям  $pH$  среды MEM для сплава МА8 без покрытия. Значения  $pH_{max}$  и  $pH_{min}$  для образца, обработанного методом ПЭО, в MEM изменялись в диапазоне 7,5–9,0 и 6,3–8,3 соответственно. Более низкие значения  $pH$  для сплава магния в MEM по сравнению с величинами для образца в NaCl ( $pH$  около 10–11) являются результатом образования гидроксиапатитоподобного защитного слоя, который стабилизирует локальный  $pH$  (значения не превышают 9,0) [396].

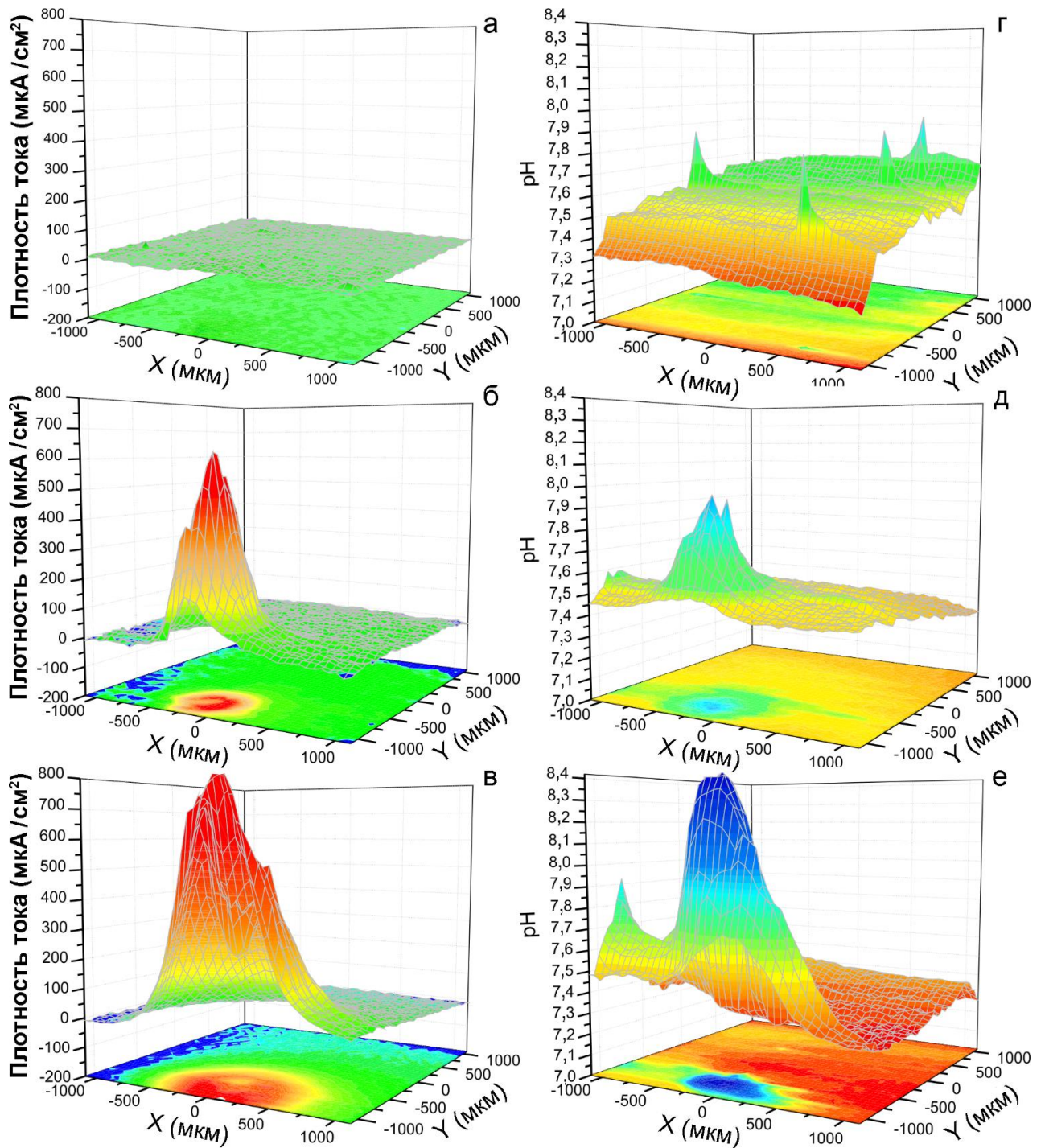


Рисунок 5.30 – 3D-карты распределения плотности тока – SVET (а, б, в) и pH – SIET (г, д, е) для образца с ПЭО-покрытием через 1 (а, г), 6 (б, д) и 30 ч (в, е) выдержки в растворе MEM

Морфология и химический состав разрушенной коррозией поверхности образца с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-теста были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN, Vega3 SB, в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. СЭМ-изображение зоны дефекта образца с ПЭО-покрытием после 72 ч исследования методами SVET/SIET представлено на рисунке 5.32. Анализ полученных результатов показывает интенсивное

распространение коррозии и деградацию покрытия с образованием Ca–P-содержащих продуктов, это согласуется с данными ЭДС.

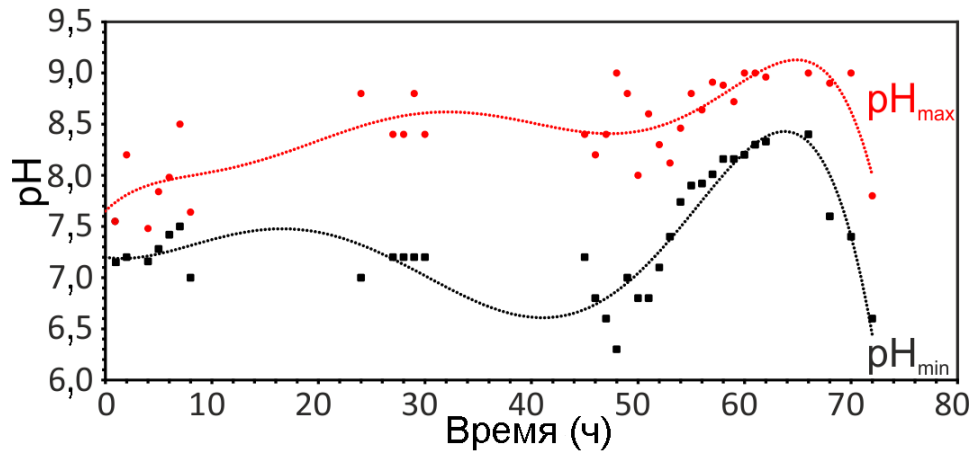


Рисунок 5.31 – Изменение значений локальных  $\text{pH}_{\text{max}}$  и  $\text{pH}_{\text{min}}$  в течение 72 ч выдержки образца в МЕМ



Рисунок 5.32 – СЭМ-изображение зоны питтинга образца с ПЭО-покрытием после 72 ч выдержки в МЕМ и ЭДС-анализ образовавшихся продуктов коррозии

Таким образом, обработка методом ПЭО выполняет две функции: снижает электрохимическую активность и обеспечивает биологическую активность материала. В то же время 6 ч защиты образца недостаточно для обеспечения необходимого срока

службы материала, предназначенного для использования в качестве имплантата. Следовательно, необходимо применять дополнительную обработку поверхности, чтобы обеспечить строго определенную скорость деградации магниевых сплавов, особенно в наиболее критический начальный период выздоровления.

### **5.3.3 Топография поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (данные СЭМ и OSP)**

Для улучшения коррозионной стойкости материала в агрессивной среде пористую часть ПЭО-покрытия импрегнировали ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Помимо повышения защитных свойств Mg-сплава, обработанного методом ПЭО, необходимо сохранить биологическую активность ПЭО-покрытий, содержащих НА, после обработки полимером. Поэтому в нашей работе использован метод электрофоретического осаждения УПТФЭ (EPD), обеспечивающий высокую защиту образцов сплава магния наряду с сохранением биофункциональности ПЭО-слоев с гидроксиапатитом. В работе [326] было установлено, что полимерсодержащие покрытия, сформированные методом EPD на магниевых сплавах, обеспечивают трехкратное снижение плотности тока коррозии и двукратное снижение износа по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, полученным в силикатно-фторидном электролите. В другой, более ранней работе [10] использовался трибоэлектрический способ нанесения УПТФЭ на поверхность предварительно обработанного методом ПЭО сплава магния для улучшения коррозионной стойкости материала. В то же время метод EPD ранее не применялся для обработки полимером биологически активных гидроксиапатитсодержащих ПЭО-слоев на поверхности сплава магния. В данной работе впервые получены биоактивные композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные с использованием метода EPD на образцах из магниевых сплавов. Модификацию ПЭО-покрытия с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена проводили по методике, представленной в пункте 2.6.2.

Для установления изменения морфологии поверхности образца после формирования ПЭО-покрытия и композиционного слоя выполнен СЭМ-анализ (рисунок 5.33) с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 10 кВ. В результате обработки полимером поверхность покрытия стала более гладкой и однородной по сравнению с ПЭО-слоем, имеющим

много пор – возможных мест инициации коррозии. УПТФЭ проникает в поры и образует дополнительный барьер, который обеспечивает более низкую коррозионную активность композиционного покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Топография поверхности ПЭО и композиционных покрытий, выполненная с использованием метода OSP (бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии), представлена на рисунке 5.34.

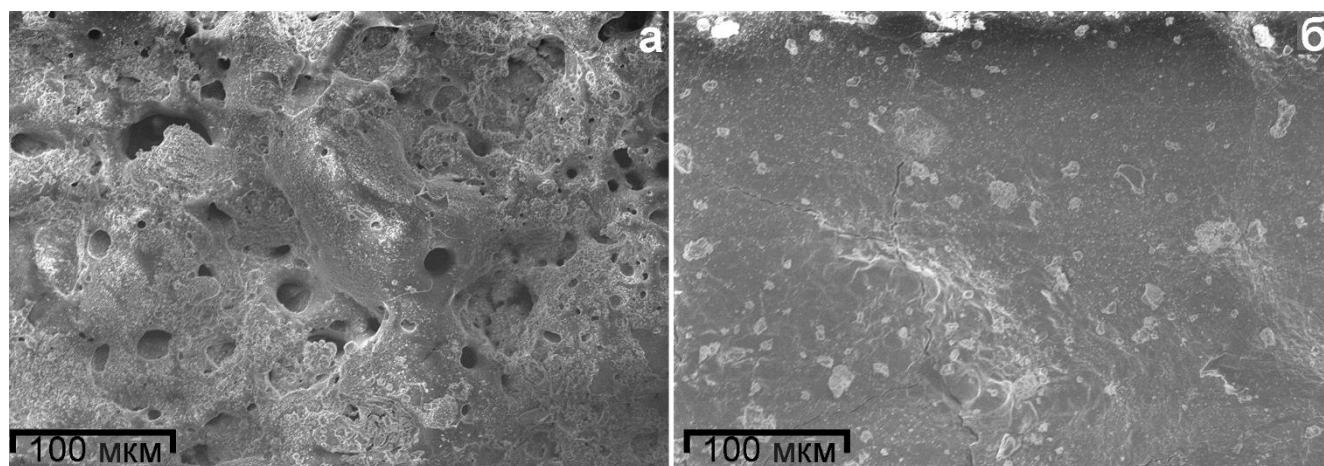


Рисунок 5.33 – СЭМ-изображения ПЭО- (а) и композиционного (б) покрытий

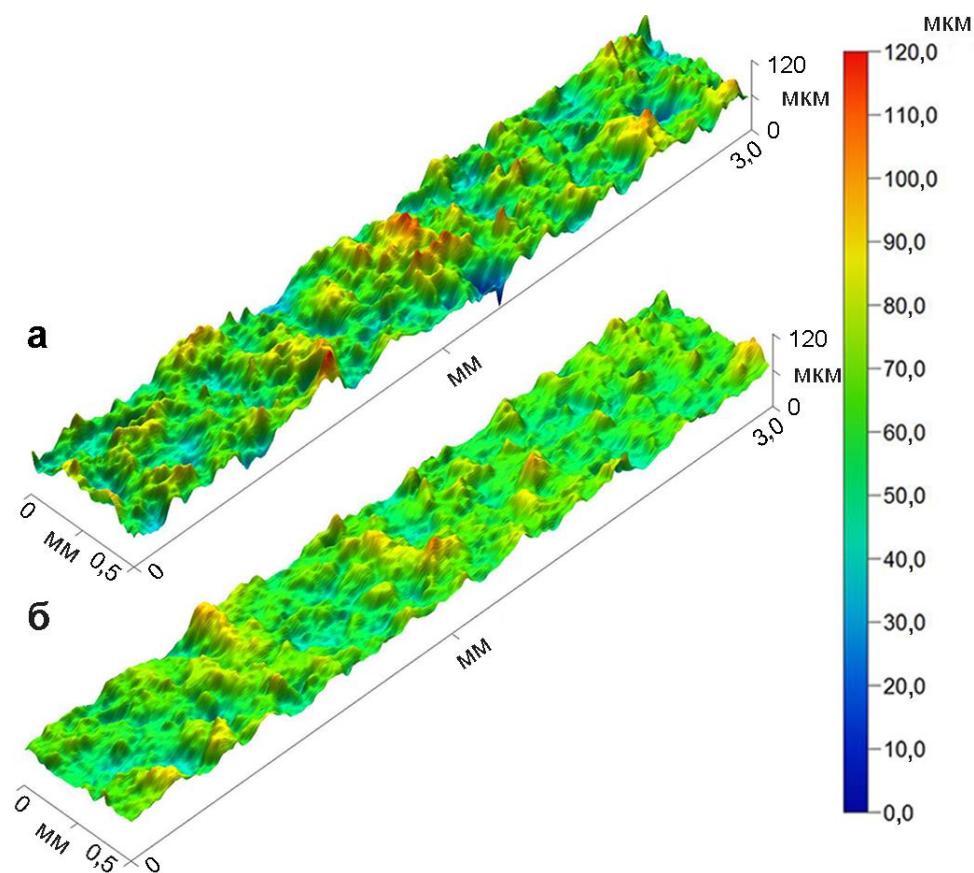


Рисунок 5.34 – OSP-карты топографии поверхности ПЭО- (а) и композиционного (б) покрытий

Параметр шероховатости  $S_a$ , (среднее по площади арифметическое значение отклонений профиля в пределах базовой линии), рассчитанный по экспериментальным данным (рисунок 5.34), составил  $(10,8 \pm 0,9)$  мкм для ПЭО-слоя (рисунок 5.34а) и  $(7,8 \pm 0,5)$  мкм для полимерсодержащего покрытия (рисунок 5.34б). Полученный результат подтверждает сглаживание поверхности в результате электрофоретического осаждения УПТФЭ.

#### 5.3.4 Электрохимическое поведение образцов с покрытием в среде MEM

Электрохимическое поведение образцов сплава магния МА8 с покрытием исследовали в среде MEM методами EIS и PDP с помощью электрохимической системы 12558WB. Методика проведения традиционных электрохимических испытаний детально описана в разделе 2.7.1. Были использованы пластины из магниевого сплава МА8, обработанные методом ПЭО, размером  $15 \times 20 \times 1,5$  мм. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод  $Hg/Hg_2Cl_2, KCl$  (НКЭ). Перед проведением испытаний методами EIS и PDP образцы выдерживали в среде MEM в течение 1 ч для достижения состояния равновесия.

На рисунке 5.35 представлена эволюция значений электродного потенциала для образцов без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием, в течение 118 ч выдержки в среде MEM. Образец без покрытия показывает самые низкие значения потенциала среди других образцов. Эти величины меняются со временем, что указывает на непрерывный процесс образования и разрушения слоя продукта коррозии [423]. Для образца, обработанного методом ПЭО, наблюдался тренд увеличения потенциала, при этом фиксируемые значения не сильно изменялись в течение времени выдержки. Это является результатом более низкой скорости растворения сплава по сравнению с чистым материалом, что обеспечивает более низкую скорость образования продуктов коррозии и стабильность покрытия в агрессивной среде. Наибольшие значения ОСР были зарегистрированы для образца с полимерсодержащим покрытием. Значения изменялись в течение эксперимента от  $-0,5$  до  $0,1$  В относительно НКЭ. Тенденция изменения ОСР для композиционного покрытия соответствует процессу частичного проникновения среды MEM через некоторые не полностью запечатанные поры. Такая проницаемость покрытия не является значительной, что подтверждается более высокими значениями потенциала по

сравнению с величиной данного параметра для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. Тем не менее полученное композиционное покрытие обеспечивает контакт среды с биоактивным ПЭО-слоем на поверхности сплава, т.е. будет способствовать как остеогенезу, так и контролируемому разрушению имплантата в течение периода выздоровления.

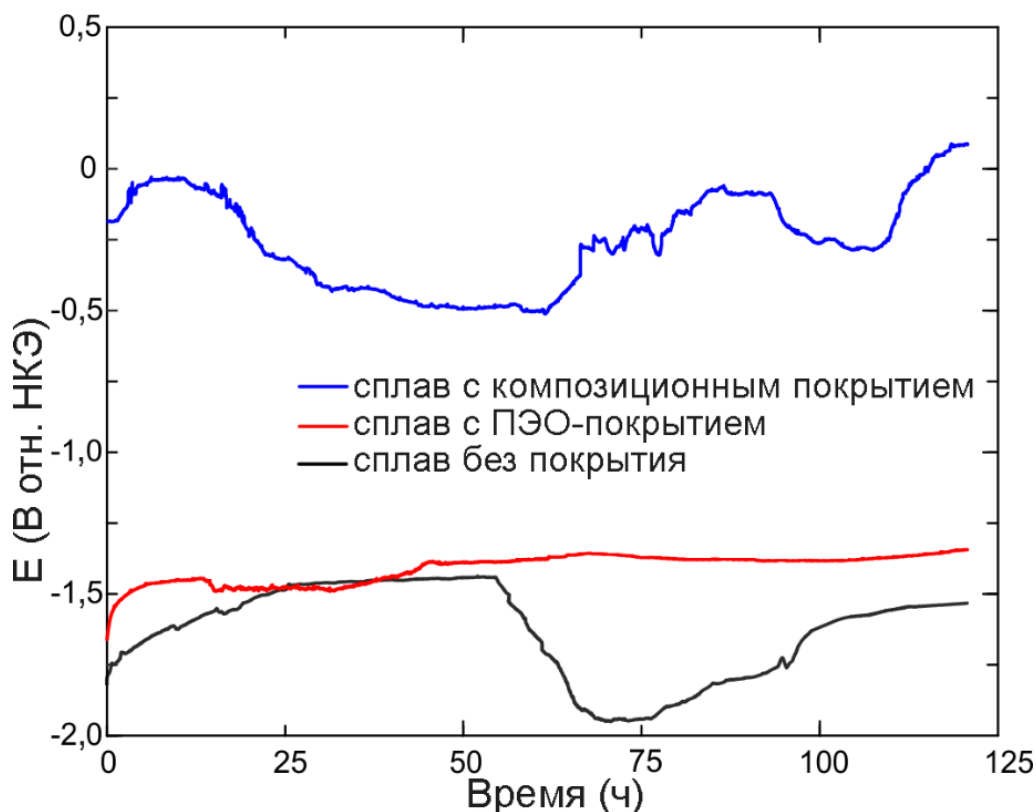


Рисунок 5.35 – Эволюция электродного потенциала для образцов из сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием в растворе МЕМ в течение 118 ч

Испытания методом PDP проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации Mg сплава с покрытием в растворе МЕМ. Образцы, обработанные методом ПЭО, поляризовали в анодном направлении от  $E = E_C - 350$  мВ до  $E = E_C + 900$  мВ. Для оценки коррозионных свойств исследуемых образцов были установлены потенциал коррозии  $E_C$  и плотность тока коррозии  $I_C$ .  $I_C$  рассчитывали с использованием катодного угла наклона тафелевской кривой,  $\beta_c$ , и прямой горизонтальной линии, проведенной через  $E_C$  [224,424,425].

PDP-кривые (рисунок 5.36) свидетельствуют, что ПЭО-слой несколько повышает защитные свойства сплава Mg: величина плотности тока коррозии снизилась с  $9,2 \cdot 10^{-6}$  до  $5,4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (таблица 5.4) по сравнению с образцом без покрытия. Композиционное

покрытие обладает лучшими защитными свойствами: плотность тока коррозии снизилась до  $7,6 \cdot 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>. Для образцов без покрытия и обработанных методом ПЭО анодные кривые характеризуются резким увеличением плотности тока при потенциале около  $-1,5$  В, что является результатом питтингообразования в защитном слое и деградации покрытия и согласуется с данными SVET/SIET (рисунки 5.29, 5.30, 5.32). Анодная кривая без перегиба для образца с композиционным покрытием свидетельствует о высоком уровне защиты от коррозии и отсутствии питтингообразования.

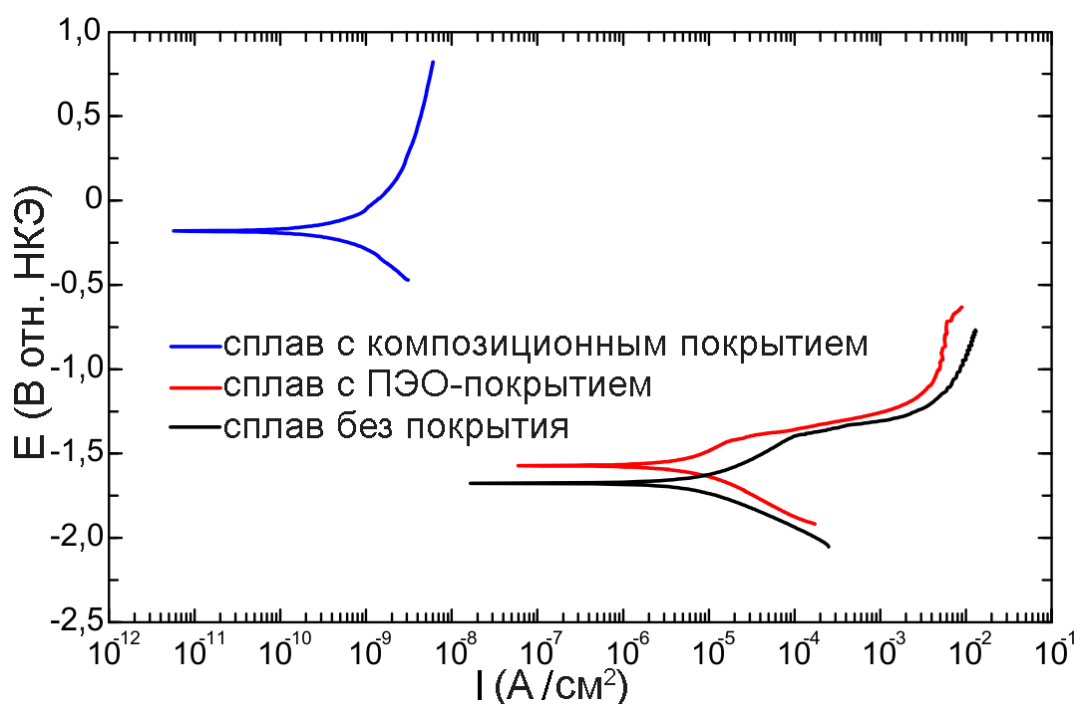


Рисунок 5.36 – PDP-кривые для исследованных образцов без покрытия и с покрытиями в растворе MEM

Таблица 5.4 – Основные электрохимические параметры исследуемых образцов в MEM

Образец	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В отн. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$-\beta_c$ , мВ/ декада
Без покрытия	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$-1,67$	256
С ПЭО покрытием	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,57$	218
С композиционным покрытием	$7,6 \cdot 10^{-10}$	$-0,18$	395

Для получения информации об изменении барьерных свойств образцов в результате обработки поверхности, а также о деградации границы раздела покрытие/подложка при выдержке в среде MEM использовался метод EIS. Спектры EIS



снимались в частотном диапазоне 0,1 МГц – 0,1 Гц (логарифмическая развертка 10 точек на декаду). Образцы выдерживали в течение 1 ч в МЕМ для достижения стационарного состояния, последнее измеренное значение потенциала поддерживалось потенциостатически при записи импедансного спектра. Тесты EIS проводили каждые 2 ч в течение 107 ч.

Эволюция импедансных спектров в течение 107 ч выдержки в МЕМ образцов с покрытиями представлена на рисунках 5.37 и 5.38. Поведение импедансных спектров в МЕМ для сплава МА8 без покрытия подробно описано в разделе 5.2.1. Спектры для образца, обработанного методом ПЭО, имеют две временные константы, которые отвечают за два слоя покрытия: внутренний беспористый и внешний пористый (рисунок 5.39а). В ходе эксперимента модуль импеданса на самой низкой частоте для образца с ПЭО-покрытием увеличился (рисунок 5.37 а, б), что является результатом образования продуктов коррозии и кальций-фосфатных соединений в порах покрытия. Эти изменения также подтверждаются изменением поведения зависимости фазового угла  $\theta$  от частоты (рисунок 5.37б), которое указывает на частичную деградацию покрытия в течение первых часов выдержки образца, сопровождающуюся запечатыванием пор осажденными продуктами коррозии.

Эволюция модуля импеданса, измеренного на самой низкой частоте ( $|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$ ) в ходе выдержки образцов в среде МЕМ, представлена на рисунке 5.40. Тенденции изменения модуля импеданса и электродного потенциала (рисунок 5.35) схожи. Значение модуля импеданса для образца без покрытия увеличилось при выдержке до 54 ч благодаря образованию слоя продуктов коррозии, а затем уменьшилось за счет разрушения частично защищающей поверхностной пленки. Кривая для образца с ПЭО-покрытием отражает его стабильность в агрессивной среде по сравнению с образцом без покрытия. В течение 107 ч выдержки образца, обработанного методом ПЭО, значения изменялись от  $0,7 \cdot 10^4$  до  $2,5 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>. Модуль импеданса для образца с композиционным покрытием характеризуется наибольшими значениями, периодически увеличивающимися (до  $5,4 \cdot 10^9$  Ом·см<sup>2</sup>) и уменьшающимися (до  $1,7 \cdot 10^7$  Ом·см<sup>2</sup>) в процессе выдержки. Это свидетельствует, с одной стороны, о высоких защитных свойствах образца, с другой – о структурных особенностях покрытия, следствием которых является проникновение МЕМ сквозь не полностью запечатанные поры до беспористой части ПЭО-слоя.

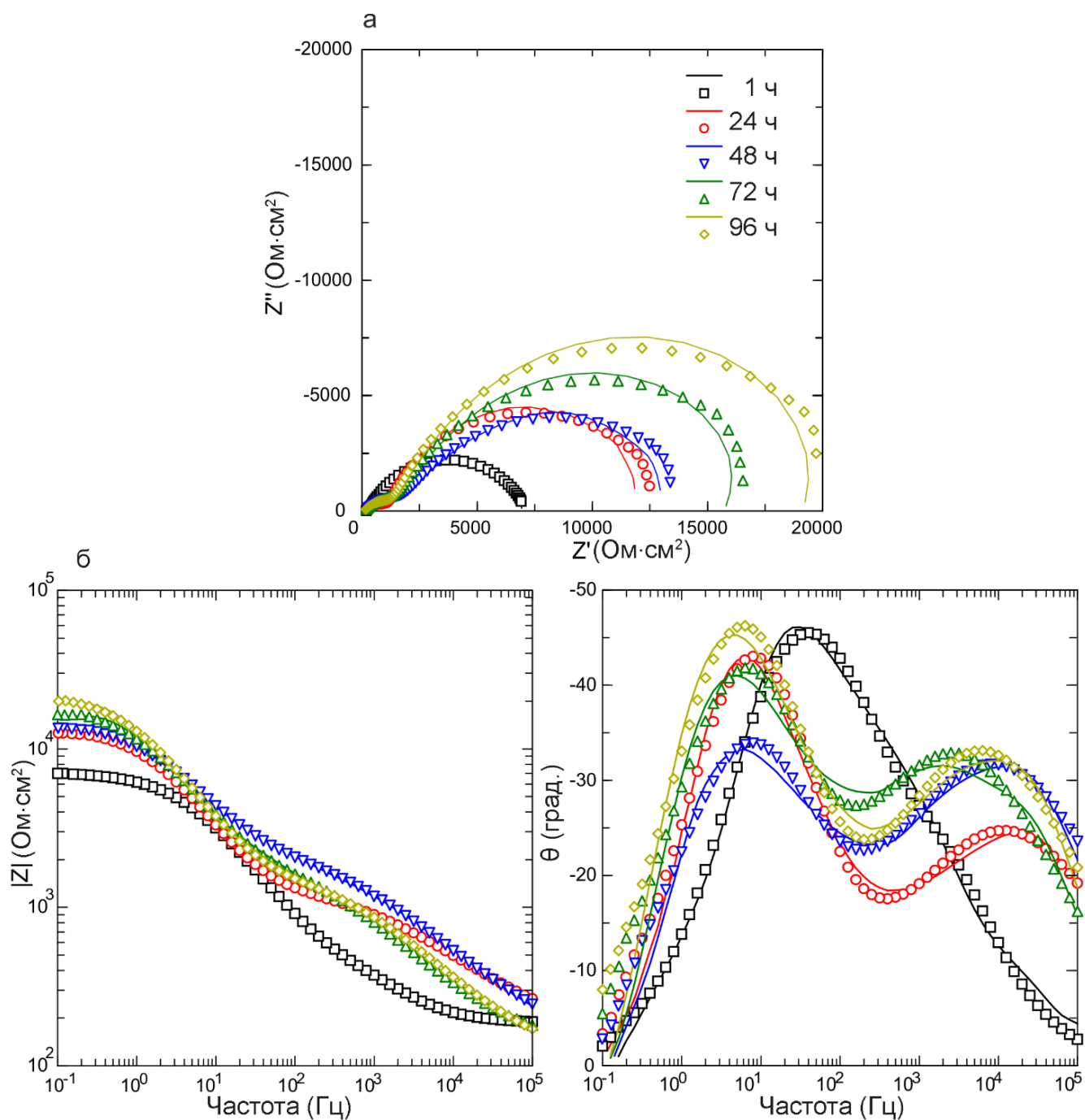


Рисунок 5.37 – Эволюция импедансных спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в ходе выдержки образца из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием в среде МЕМ.

Экспериментальные данные представлены символами, расчетные кривые, полученные с использованием ЭЭС, – в виде линий. Для построения расчетных кривых использованы параметры, приведенные в таблице 5.5

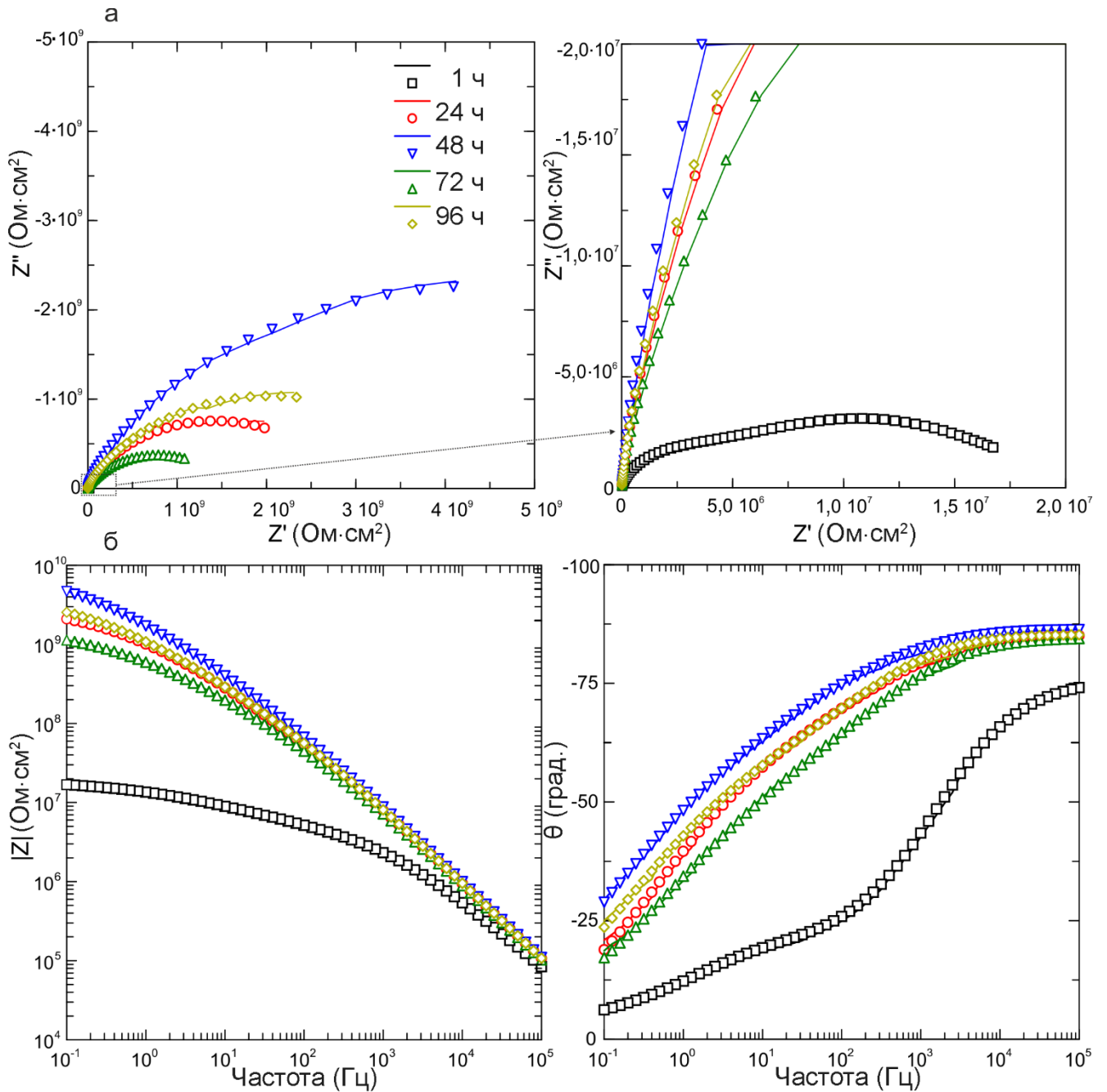


Рисунок 5.38 – Эволюция импедансных спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в ходе выдержки образца из магниевого сплава МА8 с композиционным покрытием в среде МЕМ.

Экспериментальные данные представлены символами, расчетные кривые, полученные с использованием ЭЭС, – в виде линий. Для построения расчетных кривых использованы параметры, приведенные в таблице 5.6

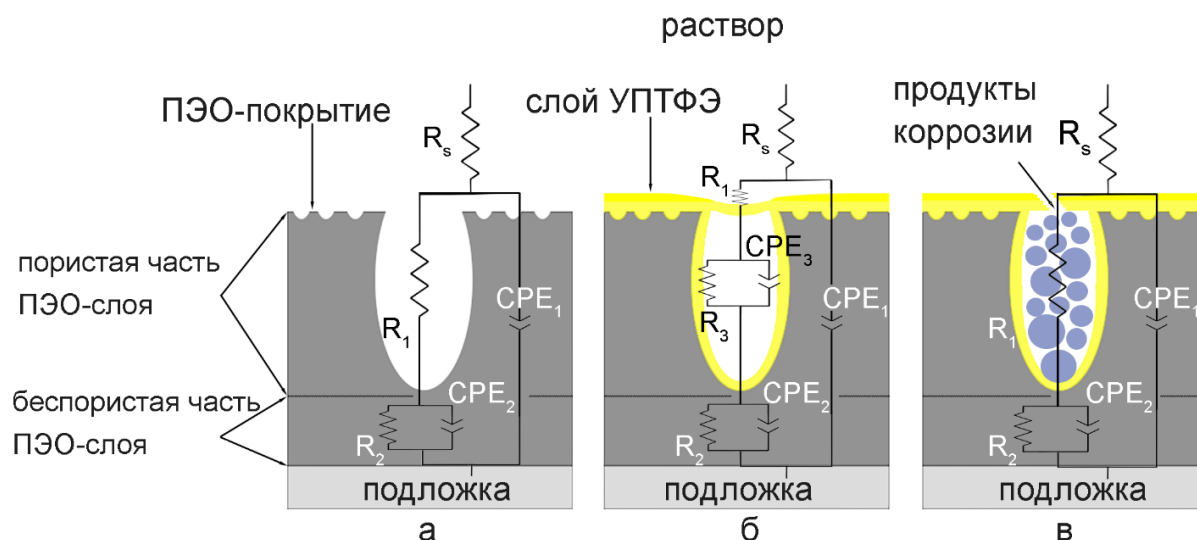


Рисунок 5.39 – Схема границы раздела электрод/электролит и используемые ЭЭС для базового ПЭО-слоя (а) и полимерсодержащего покрытия до (б) и после деградации (в)

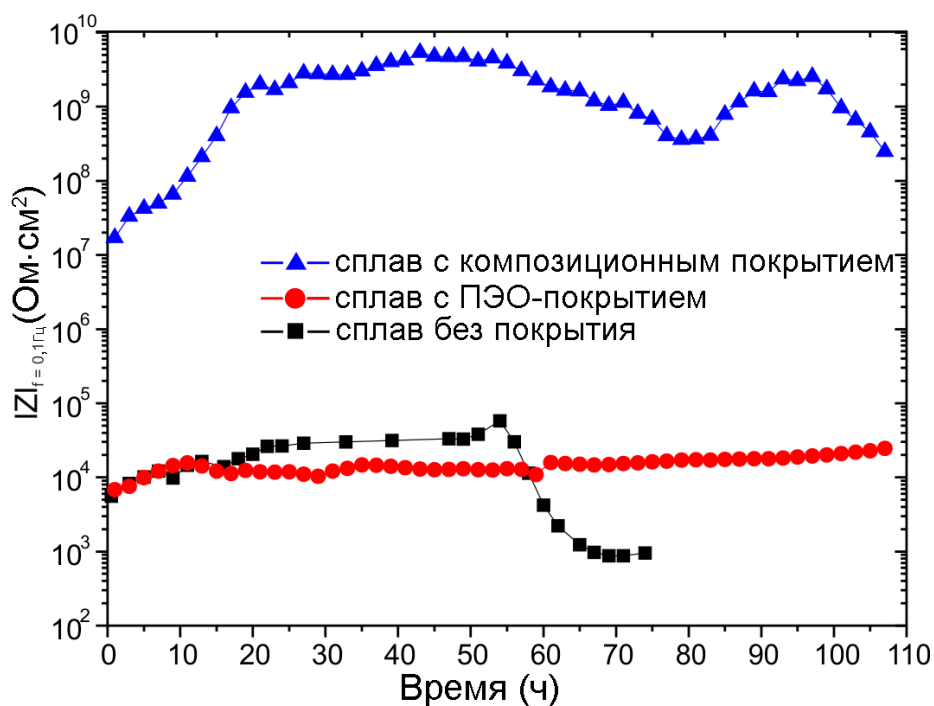


Рисунок 5.40 – Изменение модуля импеданса ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ ) в ходе 107 ч выдержки образцов без покрытия и с защитными слоями в среде МЕМ

На рисунках 5.37, 5.38 представлены диаграммы рассеяния экспериментальных значений и расчетные кривые, описывающие экспериментальные данные с использованием эквивалентных электрических схем. В первый час выдержки образца с композиционным покрытием спектр EIS представлен тремя временными константами (рисунки 5.38, 5.39б). Первые две связаны с наличием пористого и беспористого слоев, а третья обусловлена полимерной пробкой УПТФЭ в порах ПЭО-покрытия,

образующейся в результате электрофоретического осаждения. Тем не менее в ходе выдержки образца остаются только две временные константы. Это связано с изменением морфологии композиционного покрытия за счет образования и осаждения продуктов коррозии с последующим запечатыванием пор (рисунок 5.39в). Изменение морфологии отражено на рисунке 5.38б: фазовый угол на самой низкой частоте смещается в область отрицательных значений от  $-6^\circ$  до  $-31^\circ$ , что является следствием более емкостного характера покрытия благодаря частичному закрытию дефектов поверхности. Следовательно, за счет деградации защитного слоя и образования продуктов коррозии спектры EIS для композиционного покрытия отображают только две временные константы (рисунок 5.39в). Импедансные спектры, представленные на рисунках 5.37 и 5.38 (кроме первого для композиционного покрытия), были описаны с использованием последовательно-параллельного соединения двух  $R-CPE$ -цепочек [40,108,112,204,320,375,445–448,450], где первая в высокочастотном диапазоне отвечает за пористую часть покрытия с осажденными в порах продуктами коррозии ( $R_1-CPE_1$ ), а вторая, в низкочастотной области, описывает беспористую часть покрытия ( $R_2-CPE_2$ ), включая слой УПТФЭ внутри пор (рисунок 5.39 а, в). Дополнительная третья временная константа ( $R_3-CPE_3$ ), видимая на начальной стадии выдержки, отвечает за поры, запечатанные полимером (рисунок 5.39б). Полученные экспериментальные данные в сочетании с электрохимическим моделированием позволяют установить механизм коррозионных процессов, происходящих на границе имплантат с защитным покрытием/МЕМ.

### **5.3.5 Влияние коррозии на морфологию и элементный состав образцов, обработанных методами ПЭО и EPD (данные СЭМ–ЭДС)**

Образцы с покрытием размером  $15 \times 20 \times 1,5$  мм выдерживали в среде МЕМ (рН 7,45) в течение 7 дней. В конце испытаний образцы извлекали из МЕМ, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Поперечные шлифы образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем были изготовлены с использованием оборудования Tegamin-25 по методике, описанной в разделе 2.4. Подготавливались шлифы исходных образцов (до коррозии) и образцов после 7 дней выдержки в среде МЕМ. Образцы,

запечатанные в эпоксидную смолу Specifix, шлифовали, а затем полировали на композитных MD-дисках.

Микроструктура поверхностных слоев была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии для установления изменения морфологии покрытий в результате воздействия агрессивной среды, а также для сравнения уровня деградации образцов с базовым ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием. СЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Распределение элементов в поверхностных слоях образцов изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки X-MaxN 80. СЭМ-изображения поперечных шлифов исходного образца с ПЭО-покрытием и образца после 7-дневной выдержки в МЕМ представлены на рисунке 5.41. Анализ полученных результатов показал, что из-за высокой пористости покрытия агрессивная среда проникает вплоть до подложки образца, что приводит к ее растворению и образованию продуктов коррозии под ПЭО-слоем. Коррозионное воздействие МЕМ способствует также деградации поверхности ПЭО-слоя, что ускоряет доступ среды к магниевому сплаву.

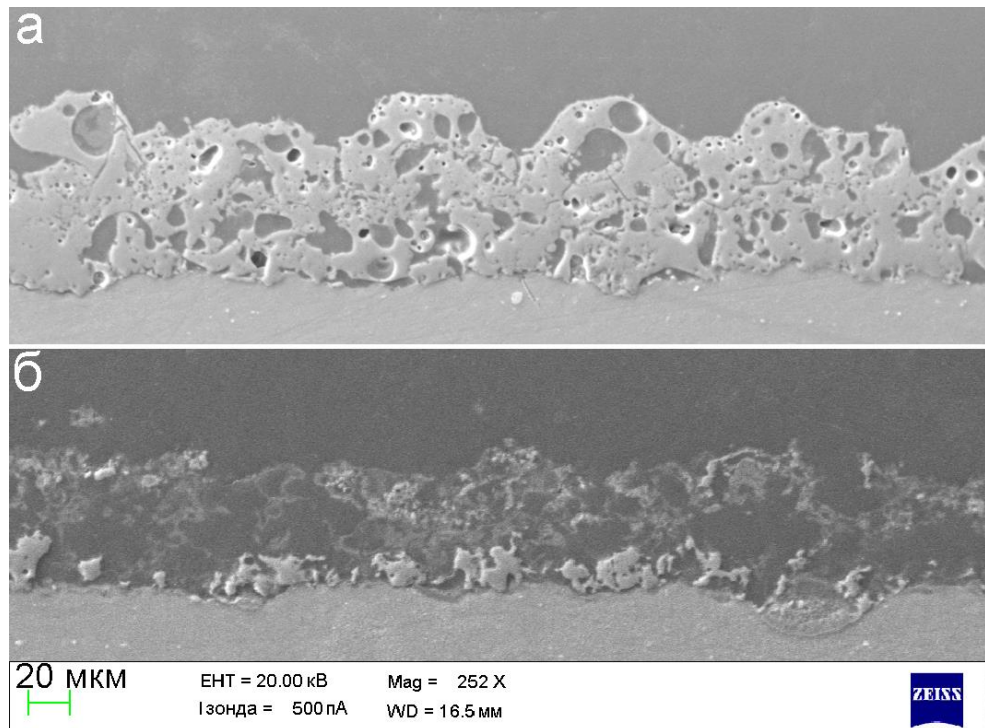


Рисунок 5.41 – СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием до (а) и после (б) 7 дней выдержки в среде МЕМ

Воздействие агрессивной среды на морфологию композиционного покрытия (рисунок 5.42) по сравнению с базовым ПЭО-слоем было не столь разрушительно. Полимерсодержащее покрытие имеет менее дефектную структуру благодаря запечатыванию пор УПТФЭ, что предотвращает быструю деградацию материала. Граница раздела подложка/покрытие после 7-дневной выдержки (рисунок 5.42б) является гладкой, без коррозионных дефектов, которые были зафиксированы для образца с ПЭО-слоем (рисунок 5.41б).

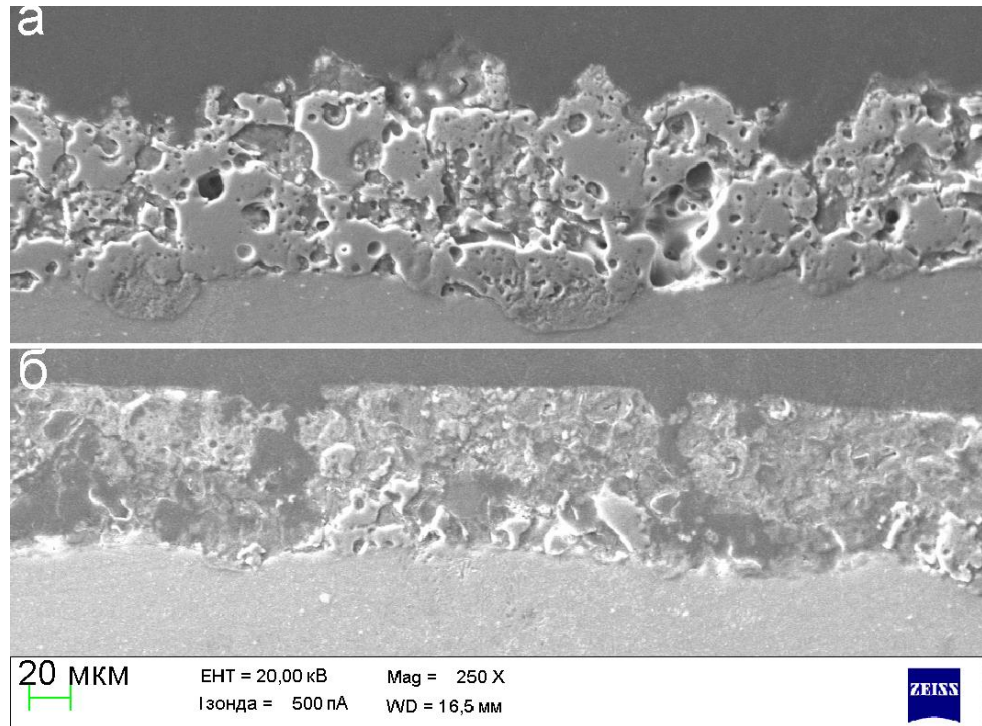


Рисунок 5.42 – СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с композиционным полимерсодержащим покрытием до (а) и после (б) 7 дней выдержки в среде МЕМ

Распределение элементов в ПЭО-слое до и после 7 дней выдержки представлено на рисунке 5.43. Базовое оксидное покрытие состоит из фосфора, кальция и кремния. Фосфор равномерно распределен в покрытии, тогда как кальций и кремний более сконцентрированы во внешнем пористом слое. Магний также был обнаружен в составе покрытия, но из-за его высокой концентрации в подложке интенсивность цвета, отражающая его распределение в ПЭО-слое, была ниже. Фтор представлен на рисунке 5.43 только для сравнения его концентрации в ПЭО-слое с концентрацией в композиционном покрытии (рисунок 5.44). Распределение элементов и их более низкая цветовая интенсивность после 7 дней выдержки образца с базовым ПЭО-покрытием свидетельствует о росте проницаемости защитного слоя и деградации покрытия.

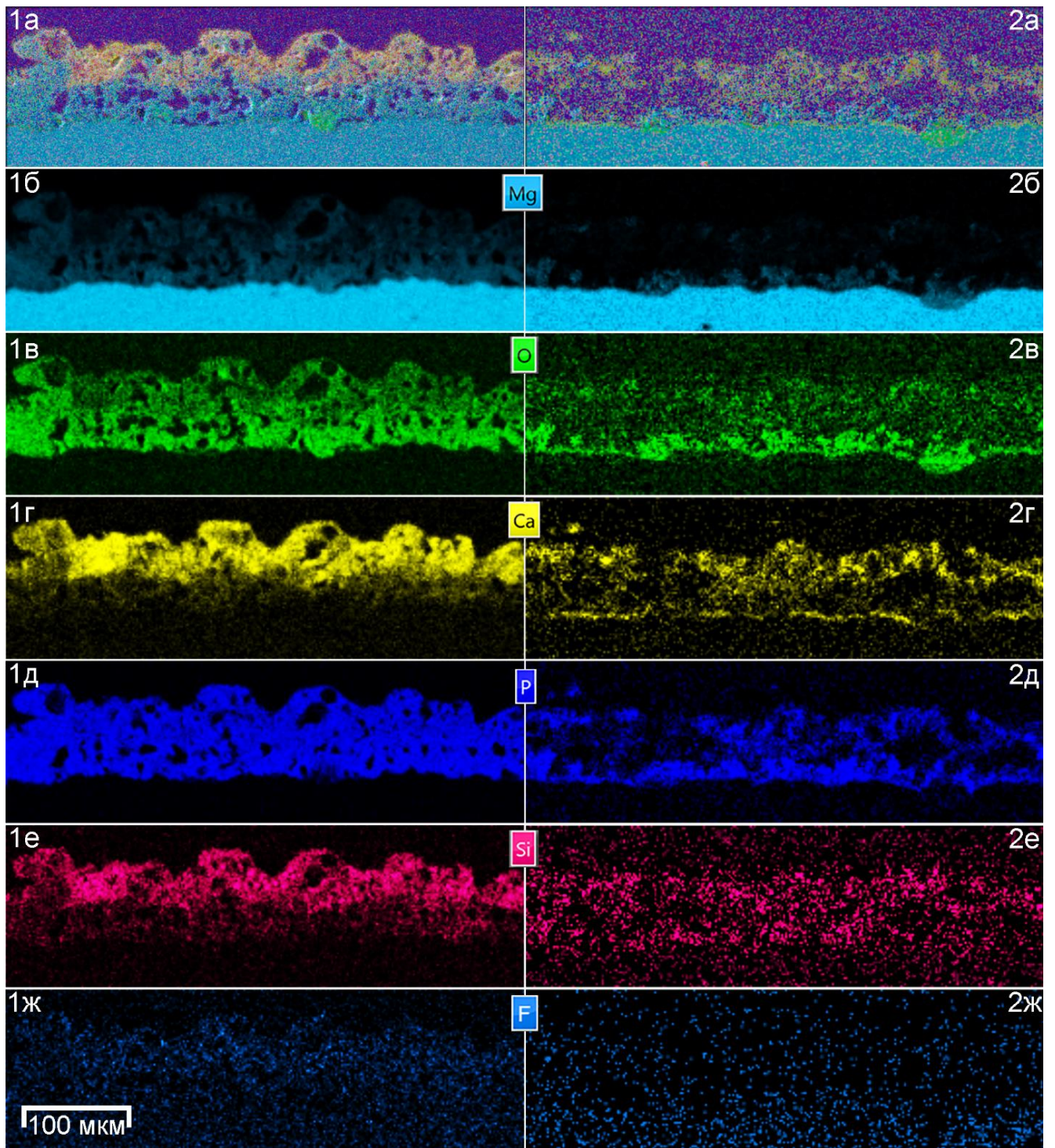


Рисунок 5.43 – СЭМ–ЭДС-изображения (а) и карты распределения Mg (б), O (в), Ca (г), P (д), Si (е), F (ж) по поперечному сечению образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием до (1а–1ж) и после (2а–2ж) 7 дней выдержки в среде MEM



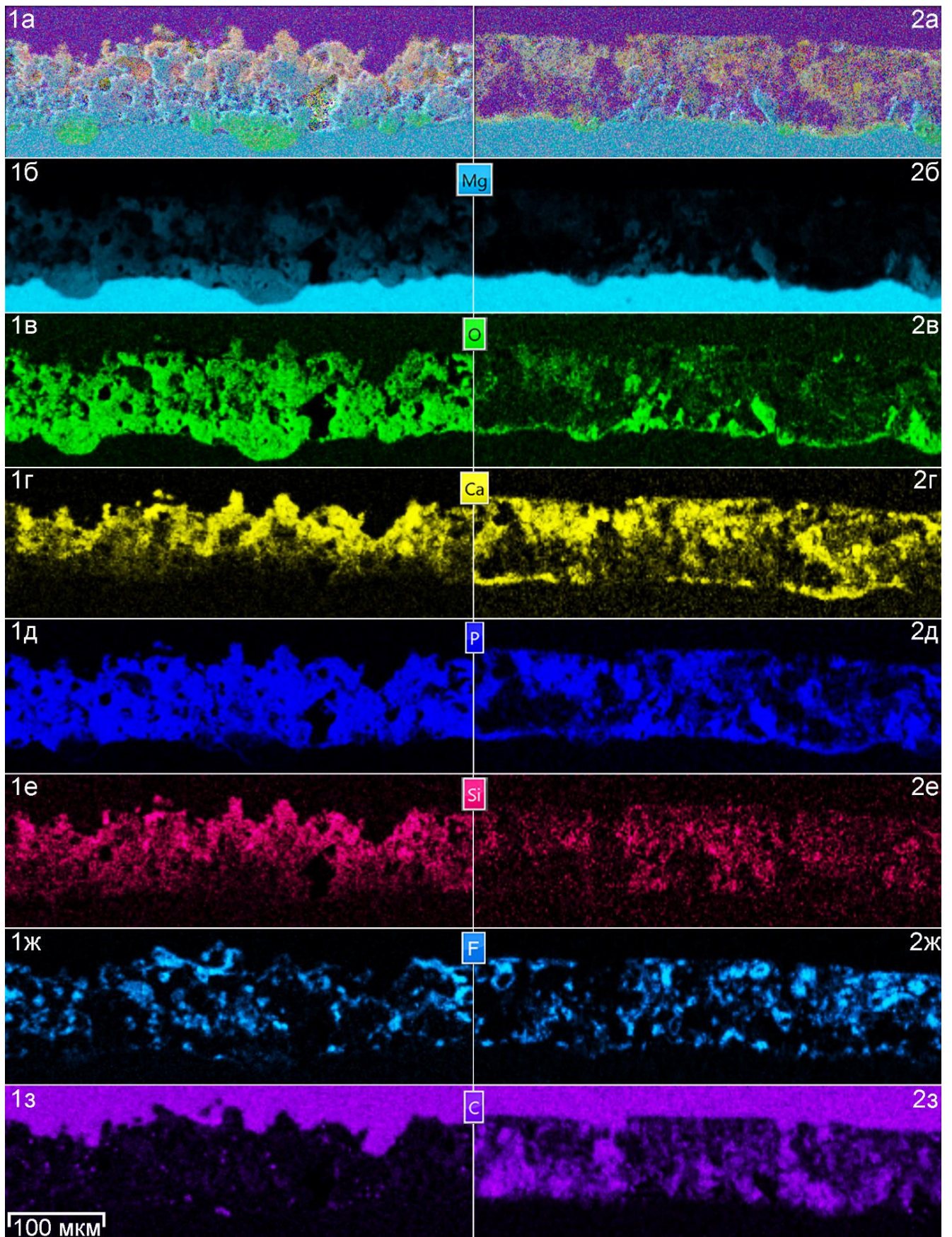


Рисунок 5.44 – СЭМ–ЭДС-изображения (а) и карты распределения Mg (б), O (в), Ca (г), P (д), Si (е), F (ж), C (з) по поперечному сечению образца сплава магния МА8 с композиционным покрытием до (1а–1з) и после (2а–2з) 7 дней выдержки в среде МЕМ

Полимерсодержащее покрытие, как показано на рисунке 5.42, имеет меньше дефектов по сравнению с базовым ПЭО-слоем, и, следовательно, подложка сплава менее подвержена коррозионной деградации. Проницаемость композиционного покрытия ниже по сравнению с базовым ПЭО-слоем, что подтверждено распределением элементов и малой деструкцией покрытия даже после 7 дней выдержки (рисунок 5.44). Концентрация углерода, установленная в композиционном покрытии (рисунок 5.44 1з, 2з), связана с импрегнацией полимером пористой части ПЭО-слоя, что приводит к улучшению защитных свойств покрытия. Запечатывание пор с помощью УПТФЭ также подтверждается высокой концентрацией и распределением фтора в покрытии до и после выдержки образцов. Следует отметить, что распределение фтора в покрытии повторяет геометрию пор в структуре защитного слоя (рисунки 5.42, 5.44 1а, 2а). В то же время обработка полимером покрытия не полностью предотвращает его деградацию из-за неполного запечатывания пор. Следовательно, EPD-нанесение полимера не только повышает защитные свойства за счет блокирования путей для проникновения коррозионно-активной среды, но и обеспечивает ее контакт с биоактивным Ca-P-слоем.

### **5.3.6 Скорость коррозии образцов (волюмометрические данные)**

Скорость коррозионной деградации магниевого сплава была установлена с использованием измерения объема выделившегося в результате коррозии водорода. Образцы с покрытием размером  $15 \times 20 \times 1,5$  мм выдерживали в среде MEM (pH 7,45, 500 мл). Тесты на выделение водорода проводили с использованием коррозиметра в течение 7 дней при комнатной температуре [403]. Значения pH раствора измеряли каждые 24 ч. Общая площадь поверхности образцов была равна  $35 \text{ см}^2$ . Для имитации процесса обновления среды организма человека и снижения скорости роста бактерий в среде MEM раствор обновляли каждые 12 ч. MEM перемешивали при скорости  $(350 \pm 100)$  об/мин. Перед испытанием стеклянное оборудование стерилизовали сухим жаром в сушильной камере при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [404].

На рисунке 5.45 показано коррозионное поведение магниевого сплава без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием в течение выдержки в MEM. Изменения суммарного, нормированного на площадь образца, объема выделившегося водорода, а также скорости деградации образцов (рассчитанной по методике раздела 2.7.3.2) представлены на рисунках 5.45а и 5.45б

соответственно. Очевидно, что образец без покрытия демонстрирует самую высокую скорость деградации со средним значением  $(0,042 \pm 0,009)$  мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup> ( $(0,09 \pm 0,02)$  мм/год). После ПЭО-обработки скорость коррозии снизилась в два раза –  $(0,015 \pm 0,002)$  мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup> ( $(0,031 \pm 0,005)$  мм/год). Образец с композиционным покрытием имеет самую низкую скорость –  $(0,006 \pm 0,002)$  мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup> ( $(0,013 \pm 0,003)$  мм/год). EPD-обработка базового ПЭО-слоя полимером обеспечила материалу лучшую защиту от коррозии. Через 7 дней выдержки скорость деградации изменилась с 0,14 до 0,07 мм/год для образца без покрытия, с 0,04 до 0,02 мм/год для образца с ПЭО-покрытием и с 0,02 до 0,01 мм/год для образца с композиционным покрытием. Максимальная коррозионная активность образцов была зарегистрирована в первый день испытаний, после чего наблюдалось последовательное снижение и повышение активности вследствие осаждения и деградации продуктов коррозии в пористой части поверхностного слоя. Значения pH в объеме раствора для каждой системы образцов практически не изменялись в течение эксперимента ( $7.45 \pm 0.08$ ).

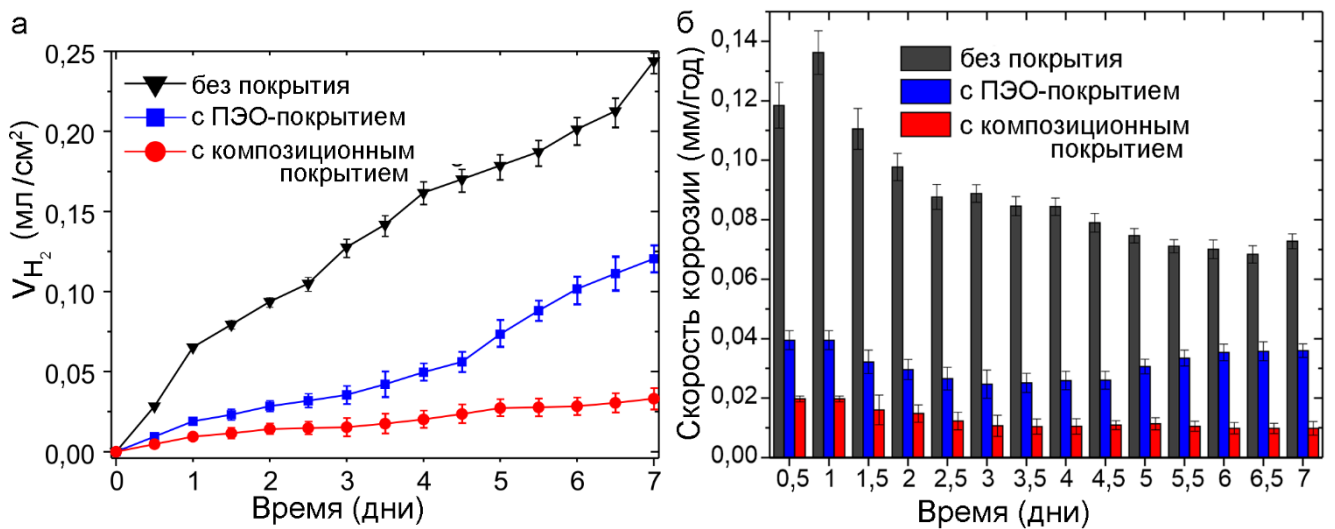


Рисунок 5.45 – Изменение во времени нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (а) и скорости деградации (б) для магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в течение 7 дней выдержки в среде MEM

### 5.3.7 Особенности коррозионного поведения сплава МА8 с покрытиями

Чтобы создать надежный защитный слой, сохраняющий биоактивные свойства Mg-содержащего материала, необходимо контролировать процесс сужения пор и их запечатывание во внешней части ПЭО-покрытия. Одним из способов решения этой проблемы является модификация ПЭО-слоя, которая обеспечивает формирование

композиционного антикоррозийного биоактивного покрытия. Такой защитный слой ограничивает доступ агрессивной среды к материалу, с одной стороны, и ускоряет рост костной ткани, с другой. В этом случае EPD-обработка ПЭО-слоя с использованием УПТФЭ была предложена и использована для формирования дополнительного барьера в порах покрытия. Данная обработка повышает защитные антикоррозионные свойства покрытий на магниевой подложке.

На рисунке 5.39 изображена схема границы раздела электрод/электролит и использованные ЭЭС для базового ПЭО-слоя и полимерсодержащего покрытия на разных стадиях его деградации. Результаты моделирования спектров EIS (рисунки 5.37, 5.38) представлены в таблицах 5.5 и 5.6, где  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивление пористой и беспористой части покрытия.  $CPE$  (элемент постоянного сдвига фаз) был использован вместо идеальной емкости [24,48,87,112,331,381]. Параметры  $Q$  и  $n$  представляют собой коэффициент  $CPE$  и показатель степени  $CPE$  соответственно. Все импедансные спектры были смоделированы при низком значении хи-квадрата ( $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ ). С целью установления изменения толщины пористого и беспористого слоев покрытий в процессе выдержке в среде MEM, была рассчитана эффективная емкость ( $C$ ) с учетом значений параметров элемента постоянного сдвига фаз,  $Q$  и  $n$  в соответствии с уравнением (5.5) [423,438,443].

Таблица 5.5 – Эволюция расчетных параметров ЭЭС для образцов сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием в течение 96 ч выдержки в MEM

Время выдержки, ч	$CPE_1$		$R_1,$ Ом·см <sup>2</sup>	$C_1,$ Ф/см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2,$ Ом·см <sup>2</sup>	$C_2,$ Ф/см <sup>2</sup>
	$Q_1$ См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$			$Q_2,$ См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
1	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,77	$0,4 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,72	$6,6 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
24	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,53	$1,2 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,82	$1,2 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
48	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,54	$2,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,72	$1,3 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
72	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,57	$2,1 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,80	$1,6 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
96	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,58	$1,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,81	$2,1 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5.6 – Эволюция расчетных параметров для образцов сплава магния МА8 с композиционным покрытием в течение 96 ч выдержки в МЕМ

Время выдержки, ч	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_1$ , Ф/см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_2$ , Ф/см <sup>2</sup>	$CPE_3$		$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_3$ , Ф/см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$			$Q_2$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$			$Q_3$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		
1	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,85	$2,0 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,46	$1,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	0,41	$2,5 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
24	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0,95	$3,7 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,54	$3,0 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^{-10}$				
48	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0,96	$5,2 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,53	$9,4 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^{-10}$				
72	$3,4 \cdot 10^{-11}$	0,94	$2,3 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	0,51	$1,6 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^{-10}$				
96	$2,9 \cdot 10^{-11}$	0,95	$4,9 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,54	$4,2 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^{-10}$				

Изменение параметров  $C$  и  $R$  подтверждает процесс запечатывания пор продуктами коррозии, а также деградацию и удаление этих продуктов из пор (таблицы 5.5, 5.6). Этот процесс, как было показано в разделе 5.2 для сплава без покрытия, является динамическим. Периоды роста слоя продуктов коррозии внутри пор на границе раздела покрытие/подложка и его разрушения будут продолжаться до тех пор, пока компоненты МЕМ не будут полностью израсходованы и не произойдет коррозия образца, как в среде NaCl.

После 96 ч выдержки образца в МЕМ полное сопротивление ( $R_1 + R_2$ ) ПЭО-покрытия было равно  $22,3 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ , тогда как сопротивление композиционного покрытия было более чем на 5 порядков выше –  $4,2 \text{ ГОм}\cdot\text{см}^2$ . Этот результат показал значительное повышение защитных свойств образца после обработки ПЭО-слоя полимером, что также подтверждается PDP-испытаниями и волюмометрическими изменениями (рисунки 5.36, 5.45). СЭМ- и OSP-анализ поверхности образцов с защитными слоями двух видов выявил, что EPD-обработка снижает шероховатость покрытия и делает поверхность более гладкой по сравнению с базовым ПЭО-слоем (рисунки 5.33, 5.34). Запечатывание пор в базовом ПЭО-покрытии с помощью УПТФЭ было подтверждено с помощью СЭМ–ЭДС-анализа поперечного шлифа образца (рисунки 5.41–5.44) по распределению фтора в покрытии.

Исследование поперечного шлифа образца после 7-дневной выдержки в среде МЕМ показало, что EPD-метод нанесения полимера на материал после ПЭО-обработки улучшает морфологию покрытия и делает деталь с покрытием более устойчивой к коррозионной деградации. При этом сформированное композиционное покрытие со временем обеспечивает контролируемый доступ компонентов активной среды к подложке за счет дозированного запечатывания пор (рисунки 5.41–5.44). Следовательно, обработка полимером не делает имплантат полностью биоинертным, сохраняется контакт среды с материалом, необходимый для создания контролируемой скорости его разрушения.

Данные СЭМ и ЭДС свидетельствуют о высокой концентрации в составе покрытия (рисунки 5.43, 5.44) таких элементов, как Ca и P, необходимых для биоактивности имплантата. Более того, покрытие, полученное с использованием метода ПЭО, содержит в своем составе гидроксиапатит (рисунок 5.28), что будет способствовать повышению скорости остеогенеза в период реабилитации [176,476].

Методом SIET установлено, что локальный pH на поверхности ПЭО-покрытия был стабильным и не превышал значения 9,0 (рисунки 5.30, 5.31) благодаря образованию гидроксиапатитоподобного слоя при выдержке в MEM (см. раздел 5.1). При анализе данных ЭДС по составу продуктов коррозии, образовавшихся в результате деградации образца сплава магния с ПЭО-покрытием в среде MEM, также определено наличие Ca и P в соотношении, близком к соотношению этих элементов в HA (рисунок 5.32).

Таким образом, сформированное на магниевом сплаве МА8 функциональное пористое кальций-фосфатное ПЭО-покрытие обладает ограниченными барьерными свойствами. Согласно данным сканирующих электрохимических методов, максимальное значение локального pH на поверхности покрытия в течение 72 ч выдержки в среде MEM не превышало 9,0, что связано с образованием гидроксиапатита на поверхности образца.

Лучшими защитными свойствами обладает композиционное полимерсодержащее покрытие ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$ ), которое было сформировано с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена на предварительно обработанный ПЭО магниевый сплав ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ,  $I_C = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  – для сплава без покрытия;  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ,  $I_C = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  – для сплава с ПЭО-слоем). УПТФЭ проникает внутрь пор, образует дополнительный барьерный слой и повышает гомогенность поверхности покрытия. Механизм коррозии связан с частичной деградацией композиционного слоя и запечатыванием пор ПЭО-покрытия коррозионными продуктами. Была установлена взаимосвязь между структурой, морфологией, составом покрытий и их антикоррозионными свойствами. По данным волюмометрических исследований, скорость коррозии композиционного покрытия снизилась в 8,5 и 4,5 раза по сравнению с необработанными и обработанными методом ПЭО образцами соответственно.

Экспериментальные результаты показали, что ПЭО-обработка выполняет две функции: снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия HA в составе покрытия. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет регулировать скорость деградации образца. EPD-обработка политетрафторэтиленом не изолирует образец полностью, не делает его биоинертным, но создает ограниченный контакт среды с материалом для обеспечения биоактивности имплантата и необходимой скорости его

деградации. Модифицированный слой на поверхности биорезорбируемого материала обладает потенциалом для защиты временного имплантата в течение определенного фиксированного периода, предназначенного для лечения травмы.

#### **5.4 Механизм коррозии и способы защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии**

В данной работе представлены результаты исследований особенностей формирования образца магния по аддитивной технологии – методом лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD), а также изучения и модификации его свойств [477–481]. Ключевым моментом данного раздела является разработка методов снижения коррозионной активности образца DLD-магния с целью его применения в персонализированной медицине в качестве биodeградируемого имплантата.

Нанесение керамикоподобного биоактивного кальций-фосфатного покрытия может способствовать усилению остеогенеза, а антикоррозионные свойства защитного слоя на магниевом имплантате обеспечат необходимую скорость резорбции материала, сопоставимую со скоростью роста костной ткани.

Для регулирования скорости деградации DLD-магния, обработанного методом плазменного электролитического оксидирования, в данном разделе впервые использован способ заполнения пор ПЭО-покрытия с помощью биоинертного вещества [482]. В предыдущих исследованиях [10,24,108,475] в качестве надежного материала для формирования защитного композиционного полимерсодержащего покрытия для магниевых сплавов использовался ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ). С его применением были существенно улучшены износостойкость и антикоррозионные свойства образца из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием [24]. Установлено, что УПТФЭ-обработка ПЭО-слоя снижает проникновение агрессивных ионов к подложке и скорость деградации сплава магния МА8 [24,108]. Было доказано, что такие поверхностные слои обладают гидрофобными свойствами [483]. Как было отмечено ранее, УПТФЭ, используемый в данной работе, является биоинертным материалом [467–470].



#### 5.4.1 Морфология и механические свойства образца DLD-магния без покрытия

Образцы магния были сформированы по аддитивной технологии, а именно методом DLD, согласно методике, представленной в разделе 2.2. Удельную плотность полученного образца определяли по объему вытесненной жидкости (согласно закону Архимеда). В качестве тестовой жидкости использовали этиловый спирт. Рассчитанное значение приведено в таблице 5.7 как среднее по результатам 5 измерений. Изучение механических, упругопластических свойств образца DLD-магния, а именно микротвердости и модуля упругости, проводили по методике, описанной в разделе 2.7.4.1. Пористость рассчитывали, анализируя изображения образцов с помощью программного обеспечения ImageJ. Доля поверхности, занятая порами, по отношению к видимой площади поверхности приведена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Пористость, плотность и механические характеристики образцов, сформированных из порошка магния

Образец	Пористость, %	Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
DLD	6	1,622	93,3	0,49 ± 0,09	30 ± 4
Стандартный	0	1,738	100	0,60 ± 0,11	35 ± 2

*Примечание.* Для характеристики стандартного образца приведены данные работы [484], в которой использован чистый магний холодной прокатки (отожженный при 200 °С, с размером зерна 15 мкм).

Поверхность и поперечные шлифы металлического образца изучали на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40 MAT. Образцы DLD-магния без покрытия и с защитными слоями исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с использованием детектора вторичных электронов SE2. СЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Внешний вид магниевоего образца, полученного лазерной порошковой наплавкой, представлен на рисунке 5.46. Визуально он не имеет явных пор и трещин. На поверхности видны четкие границы между дорожками от прохода лазерного луча. Дорожки имеют шероховатую поверхность с множеством нерасплавленных сферических частиц.

Полученный образец, в форме параллелепипеда размерами  $30 \times 15 \times 6$  мм, отделили от подложки путем линейной прецизионной резки, а затем промыли в ацетоне.



Рисунок 5.46 – Внешний вид образца магния, сформированного по DLD-технологии

На рисунке 5.47 а, б представлены СЭМ-изображения поперечного шлифа магниевых образцов, изготовленного на установке Tegramin-25 (см. раздел 2.4). Согласно полученным данным, дефектность материала невысока, лишь на краю трека расположены небольшие трещины. Все края дорожек от прохода луча расположены близко друг к другу, образуя хорошую металлургическую связь между двумя соседними слоями, хотя в структуре материала присутствуют микропоры.

Анализ изображений на рисунке 5.47 а, б свидетельствует о том, что высота наплава, оставленного от прохода лазерного луча, равна  $(0,37 \pm 0,08)$  мм, а ширина –  $(1,12 \pm 0,09)$  мм. Поскольку луч имеет ширину около 2,5 мм, то часть каждого слоя уже наплавленного порошка подвергается повторной переплавке, что не только способствует повышению сцепления между соседними дорожками и слоями, но также играет важную роль в формировании микроструктуры образца.

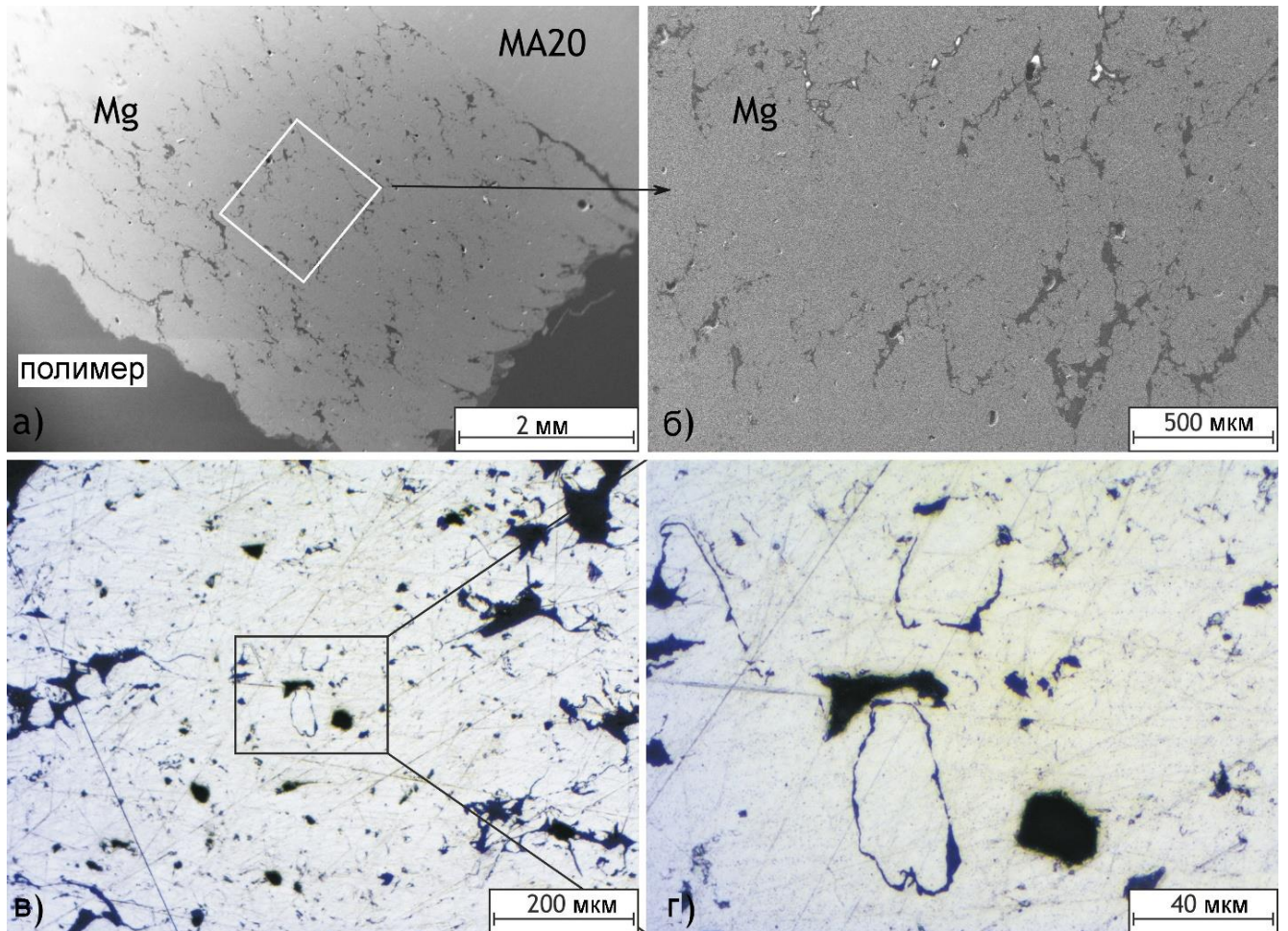


Рисунок 5.47 – СЭМ-изображения (а, б) и оптические фотографии, полученные с помощью металлографического микроскопа (в, г), поперечного шлифа магниевых образцов, сформированных по DLD-технологии

На поперечном шлифе образца видны треки (рисунок 5.47 а, б). Трещины между слоями могли возникать по границам зоны расплава при нанесении последующего слоя. Рисунок дает подробную информацию о треках, образуемых после переплавки порошка. Очевидно, что микроструктура образца неоднородна. Во время DLD-процесса, для того чтобы получить качественную связь (высокую адгезию) сплавляемых частиц, расстояние между соседними дорожками должно быть меньше диаметра лазерного луча [237]. Как показано на рисунке 5.47 в, г, нерасплавленные частицы расположены преимущественно на границе треков. Микроструктура образца, полученного по DLD-технологии, вследствие быстрого затвердевания – мелкозернистая [238], что обуславливает высокую относительную плотность и микротвердость (таблица 5.7). В то же время, как следует из анализа рисунков 5.46, 5.47, структура DLD-магния микропористая, с наличием микродефектов. Деформация образца возникает из-за

остаточных механических напряжений в результате быстрого плавления и затвердевания [239]. Характеристики образца близки к значениям для объемных образцов магния, полученных методом селективного лазерного плавления [237,485,486].

#### 5.4.2 Локальная коррозия образца DLD-магния

Для изучения локальной коррозии образца DLD-магния были использованы технологии сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) с помощью прибора фирмы Applicable Electronics. Образец помещали в акриловую смолу ViaFix и полировали с использованием алмазной суспензии с размером зерна 3 и 1 мкм. После механической обработки образцы промыли, обезжирили этанолом и высушили на воздухе. Площадь поверхности образца DLD-магния, находившаяся в контакте с раствором при проведении локальных электрохимических измерений, составила  $2,1 \times 2,1$  мм (рисунок 5.48). Полученные значения локальных плотности тока и pH представлены в виде карты данных размером  $42 \times 42$  точки (общее количество значений плотности тока или pH в пределах одного сканирования составляло 1764).

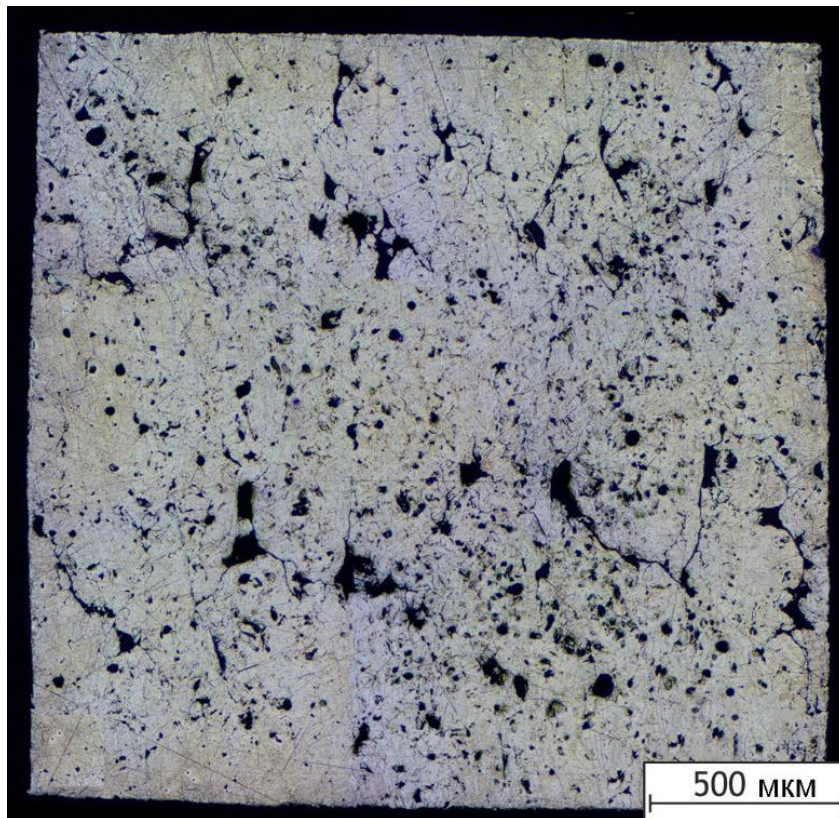


Рисунок 5.48 – Оптическое изображение образца DLD-магния, полученное с помощью металлографического микроскопа перед проведением тестов методами SVET/SIET

SVET/SIET-измерения проводили каждый час в течение 12 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl при комнатной температуре. pH-селективный SIET-электрод был откалиброван с использованием растворов 0,05 М NaCl с фиксированными значениями pH в диапазоне от 5,0 до 12,5 [122,340]. Нернстовский наклон был равен  $(56,0 \pm 0,7)$  мВ/pH.

На рисунке 5.49 представлено оптическое изображение исследуемого образца DLD-магния (ограниченная область), а также карты SVET и SIET, отражающие распределение значений локальных плотности тока и pH по поверхности материала на начальном этапе выдержки (1 ч) в 0,05 М растворе NaCl. SVET/SIET-карты фиксируют высокую электрохимическую активность материала сразу после его погружения в раствор. По данным SVET, плотность тока в анодных зонах составляла около  $3800 \text{ мкА/см}^2$  (красно-оранжевые области). Сравнение оптического изображения (рисунок 5.49а) и карты SVET (рисунок 5.49б) показало, что образование анодной зоны происходило в области дефектов, которые были зафиксированы в морфологической структуре материала. Следовательно, интенсивный коррозионный процесс реализовался в зоне дефектов в виде питтинга. Присутствие на карте SIET (рисунок 5.49в) локальных зон с более низкими (до 6) значениями pH (анодные участки, красно-оранжевые зоны) непосредственно в области питтингообразования, зарегистрированного методом SVET, подтверждает данное предположение. Более низкие значения pH связаны с реакцией растворения и гидролиза Mg (4.5) и были зафиксированы только в начале эксперимента (первые часы выдержки образца). В то же время среднее значение локального pH на поверхности образца Mg находилось в щелочной области и составляло около 10, что обусловлено протеканием катодной реакции восстановления водорода из воды (4.3), сопровождающейся анодным растворением магния (4.4) [9,188]. Значения локального pH при коррозии Mg увеличились до 10,2, что обусловлено величиной произведения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , равной  $1,2 \cdot 10^{-11}$  [346].

Анализ взаимосвязи плотности катодного тока и значения локального pH раствора показал, что во время выдержки образца с увеличением плотности катодного тока наблюдается рост pH. Это является результатом увеличения интенсивности катодной реакции коррозии магния (4.3). Следует отметить, что в этом случае плотность анодного тока также увеличилась вследствие усиления интенсивности анодной реакции растворения магния (4.4).

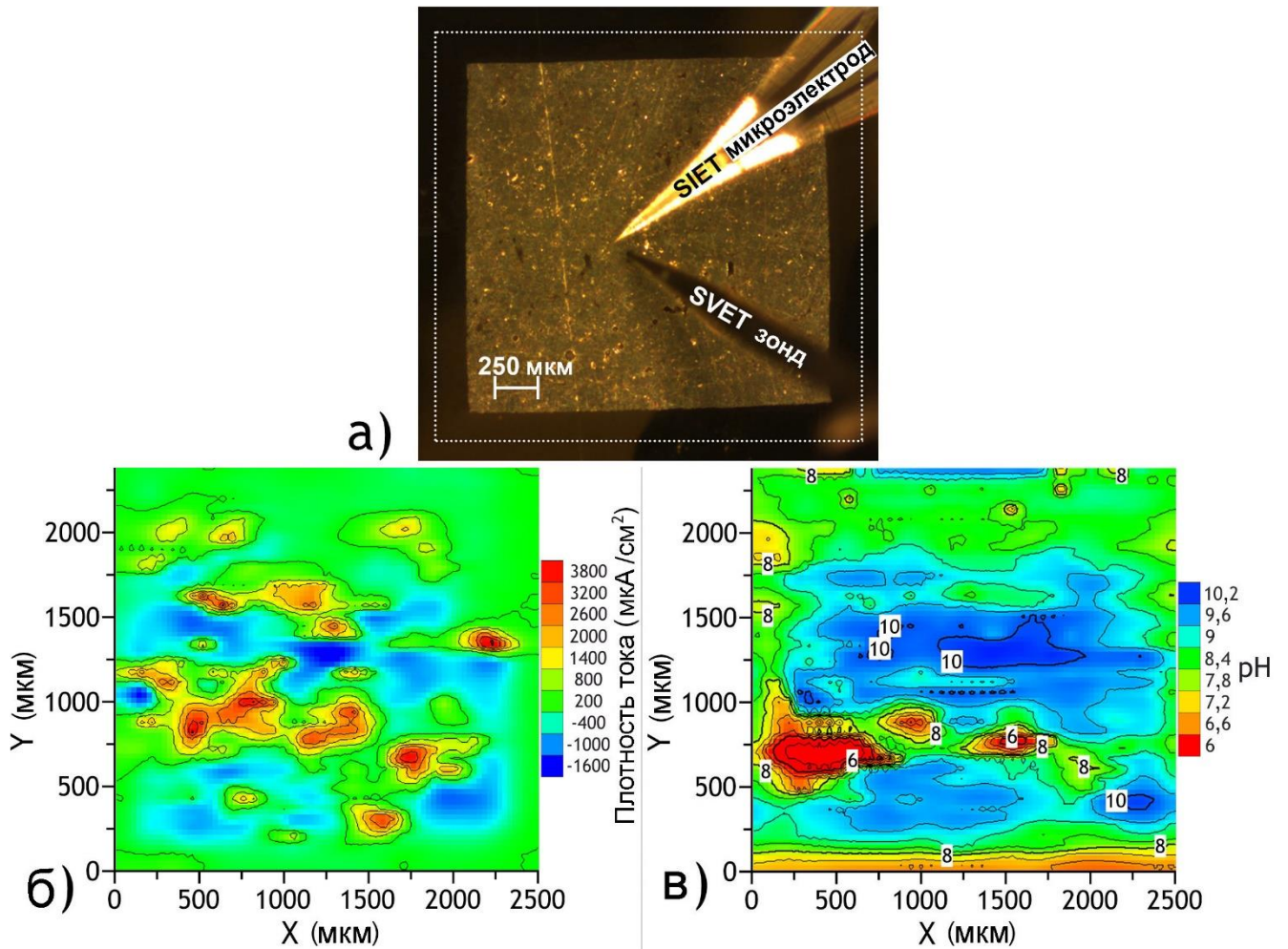


Рисунок 5.49 – Оптическое изображение исследуемой области (зона, отмеченная рамкой) (а), SVET (б) и SIET (в) карты после 1 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

В течение 12 ч выдержки образца коррозионная активность DLD-магния, согласно данным SVET/SIET, несколько снизилась (рисунок 5.50). Максимальная разность между плотностями тока в анодной и катодной зонах ( $\Delta i_{\max}$ ) уменьшилась с 5,4 до 1,4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (рисунок 5.50а). Существовали незначительные различия между значениями плотности анодного и катодного токов на разных образцах. На рисунках 5.49, 5.50 представлены усредненные по фиксируемым значениям SVET/SIET-карты, характерные для коррозионного процесса на DLD-магнии. После 12 ч выдержки образца градиент pH также изменился. Разница между максимальным и минимальным значением,  $\Delta \text{pH}$ , уменьшилась с 4,2 до 2 (рисунок 5.50б). Общий диапазон измеряемых значений pH также сместился в более щелочную область вследствие коррозии магния (4.3, 4.4). Снижение коррозионной активности со временем выдержки образца связано с

интенсивным формированием продуктов коррозии, блокирующих ионный ток, фиксируемый SVET-зондом.

Анализ результатов, полученных локальными электрохимическими методами, показал высокую коррозионную активность образца DLD-магния в 0,05 М растворе NaCl (незначительно снижающуюся в результате роста слоя продуктов коррозии), что подтверждает необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала.

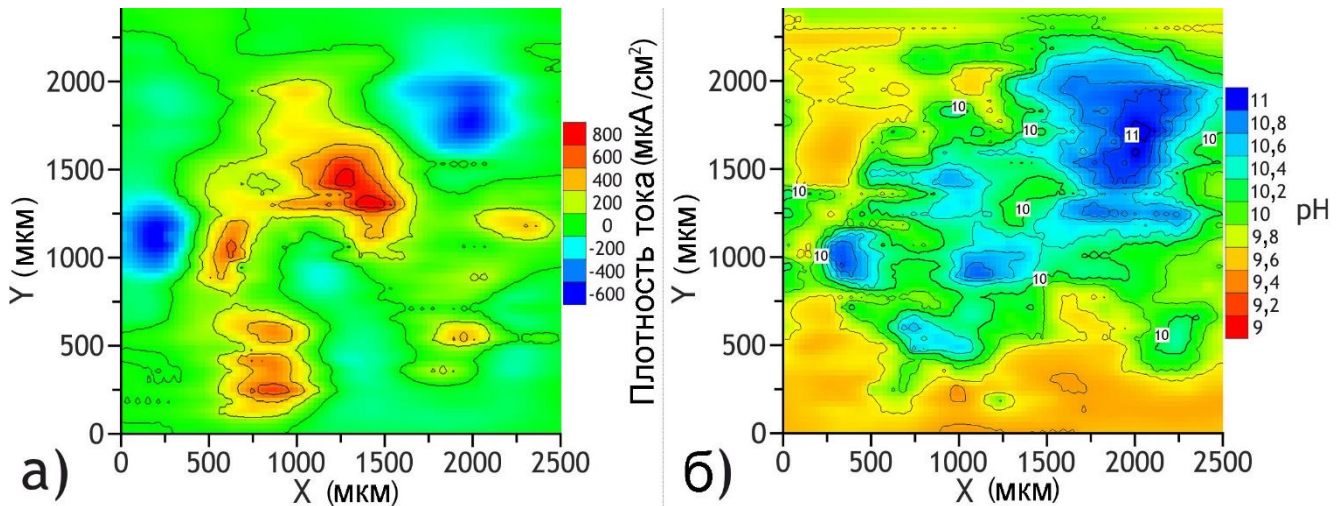


Рисунок 5.50 – Карты распределения значений локальных плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) после 12 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

Морфология и химический состав поверхности образца DLD-магния были исследованы с помощью металлографического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с кремниевым дрейфовым детектором (X-MaxN 80). Данные изображения активной поверхности образца перед экспериментами SVET и SIET представлены на рисунке 5.48 и рисунке 5.51а соответственно. Металлографический метод показал наличие в материале дефектов, в области которых методами SVET/SIET была обнаружена активация процесса коррозии.

Химический состав исследуемой поверхности образца, по данным ЭДС, включает равномерно распределенный магний (рисунок 5.51б). Следует отметить, что химический состав темных областей (полос), представляющих собой микропоры и дефекты, и серой матрицы образца одинаков, а разница в яркости обусловлена различным фокусным расстоянием между линзой и объектом исследования. Данный фактор также является

причиной меньшей интенсивности сигнала магния, установленной ЭДС, в дефектах по сравнению с поверхностью образца.

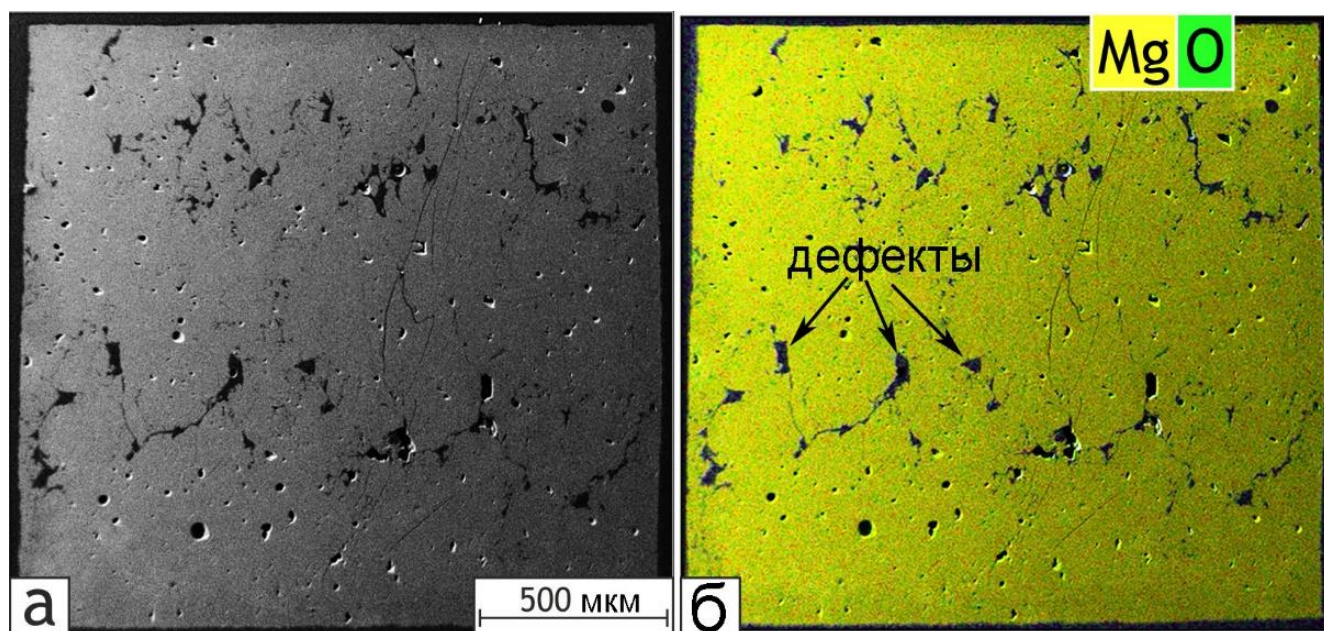


Рисунок 5.51 – СЭМ-изображение (а) образца DLD-магния перед проведением тестов методами SVET/SIET и соответствующие данные по распределению элементов (Mg, O) в исследуемой области (б)

#### 5.4.3 Коррозионные и механические свойства образца DLD-магния с различными защитными слоями

Для защиты от коррозионного разрушения образец DLD-магния был обработан методом ПЭО. Плазменное электролитическое оксидирование проводили в биполярном режиме в ГФ-электролите по методике, представленной в разделе 2.6.1. Изменение параметров напряжения и плотности тока в соответствии с выбранным режимом оксидирования при формировании ПЭО-покрытия представлено на рисунке 5.52. Никаких различий в характере протекания ПЭО-процесса на образце магния, изготовленном по аддитивной технологии, и на образце из деформируемого сплава магния МА8 не выявлено (рисунок 5.52). Сплав МА8 использовался ранее как биологически приемлемый имплантационный материал, на поверхность которого методом ПЭО наносили биологически активное антикоррозионное покрытие [487]. Анализ механических свойств сформированного методом ПЭО защитного слоя на поверхности DLD-магния показал, что его микротвердость и модуль упругости ( $(1,15 \pm 0,03)$  и  $(36,2 \pm 0,2)$  Гпа соответственно) близки к параметрам, установленным для



обработанного методом ПЭО сплава магния МА8 ( $(1,20 \pm 0,02)$  и  $(36,0 \pm 0,1)$  ГПа соответственно).

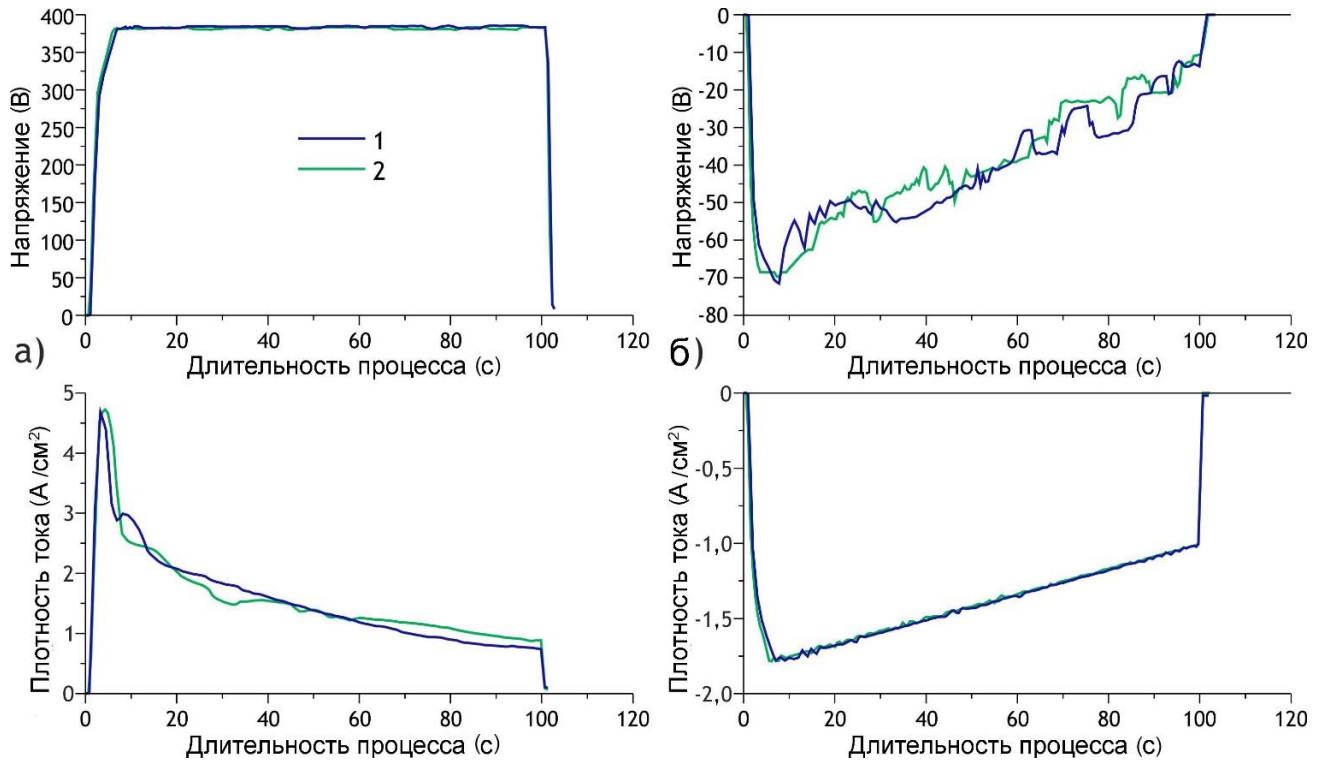


Рисунок 5.52 – Изменение во времени плотности тока и напряжения для биполярного режима ПЭО в анодной (а) и катодной (б) фазах: 1 – образец магниевого сплава МА8; 2 – образец, сформированный с использованием DLD-технологии

Композиционное покрытие формировали нанесением полимера (УПТФЭ) на ПЭО-слой путем погружения по методике раздела 2.6.2. В данном исследовании операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 4 раза.

Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance с использованием программы поиска EVA и базы данных PDF-2 для порошковых образцов. Согласно данным РФА (рисунок 5.53), сформированное на DLD-магнии ПЭО-покрытие состоит из оксида магния, силиката магния и гидроксиапатита. Для образца с композиционным покрытием обнаружено наличие пика, отвечающего за политетрафторэтилен.

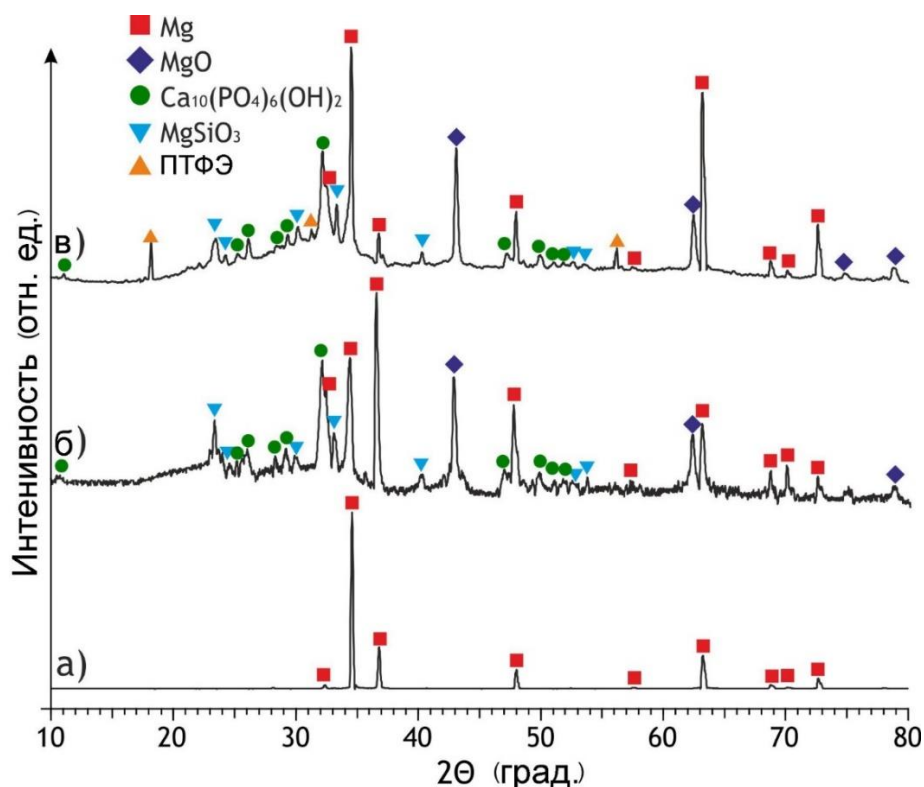


Рисунок 5.53 – Дифрактограммы образцов магния, полученных по DLD-технологии, без покрытия (а), с ПЭО-покрытием, сформированным в глицерофосфатно-фторидном электролите (б), и с композиционным полимерсодержащим покрытием (в)

Учитывая, что толщина и структура покрытия оказывают существенное влияние на коррозионное поведение материала, были изготовлены поперечные шлифы образцов с ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием. Морфологию и химический состав сформированных защитных слоев исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рисунок 5.54). СЭМ-анализом установлена пористая структура ПЭО-слоя. Толщина сформированного ПЭО-покрытия составила около  $(29 \pm 5)$  мкм (рисунок 5.54а) и практически не увеличилась после УПТФЭ-обработки ( $(30 \pm 4)$  мкм) (рисунок 5.54б). Данные ЭДС-картирования показывают, что сформированные покрытия состоят из Ca и P (рисунок 5.54 д, е), что в соответствии с результатами РФА связано с присутствием гидроксиапатита. Большое количество Si и O (рисунок 5.54 г, з) обусловлено присутствием  $MgSiO_3$  в составе защитного слоя. Наличие фтора в составе композиционного покрытия (рисунок 5.54ж) является результатом заполнения пор ПЭО-слоя полимером вследствие УПТФЭ-обработки. СЭМ-изображения демонстрируют изменение морфологии поверхности, уменьшение

пористости покрытия и шероховатости поверхности в результате нанесения полимера (рисунок 5.55).

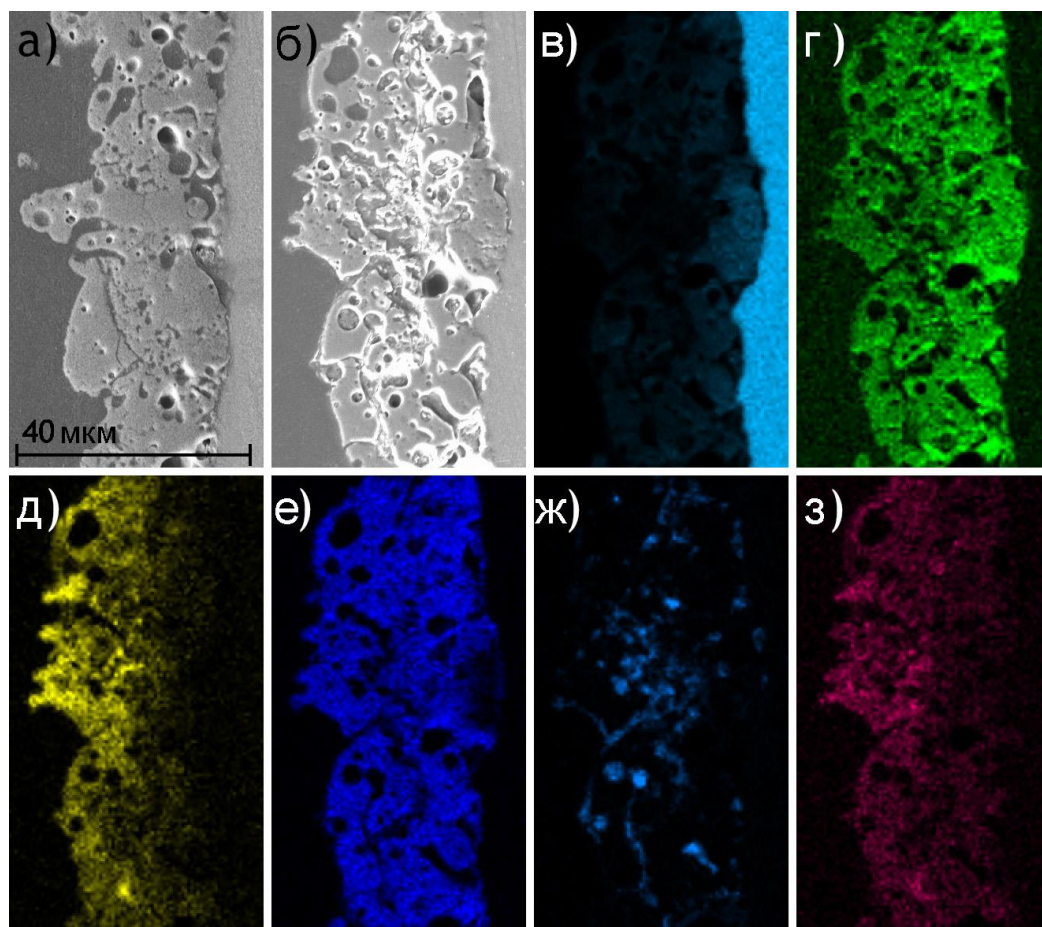


Рисунок 5.54 – СЭМ-изображения поперечного сечения DLD-образца с ПЭО-покрытием (а) и композиционным полимерсодержащим слоем (б). Распределение магния (в), кислорода (г), кальция (д), фосфора (е), фтора (ж) и кремния (з) в исследуемой области образца с композиционным покрытием

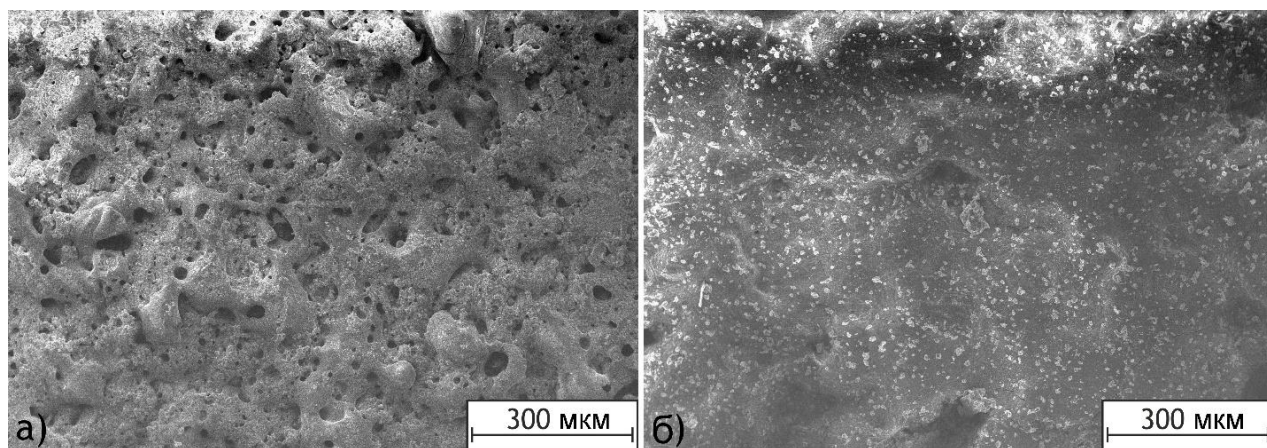


Рисунок 5.55 – СЭМ-изображения поверхности DLD-образца с ПЭО-покрытием (а) и композиционным полимерсодержащим слоем (б)

Для изучения адгезионных свойств поверхностных слоев использовали метод scratch test (описание приведено в разделе 2.7.4.2). Испытания проводили при равномерном увеличении нагрузки от 1 до 20 Н со скоростью 10 Н/мин. Длина царапины составляла 5 мм. Анализ результатов (рисунок 5.56) показал, что после обработки поверхности базового ПЭО-покрытия полимером возрастает критическая нагрузка  $L_{C2}$ , при которой начинают появляться трещины и сколы вдоль краев царапины вследствие прохождения индентора (с 7,5 до 7,8 Н), а также нагрузка  $L_{C3}$ , при которой покрытие процарапывается до металла (с 10,4 до 11,7 Н) (рисунок 5.56 а, б). Полученный результат демонстрирует схожий механизм разрушения и высокую силу адгезии ПЭО-покрытия и композиционного полимерсодержащего слоя к подложке. Следует отметить, что установленные значения критической нагрузки для ПЭО-покрытий, полученных в ГФ-электролите, близки к определенным ранее для ПЭО-слоев, сформированных в силикатно-фторидном электролите на поверхности магниевого сплава МА8 [488].

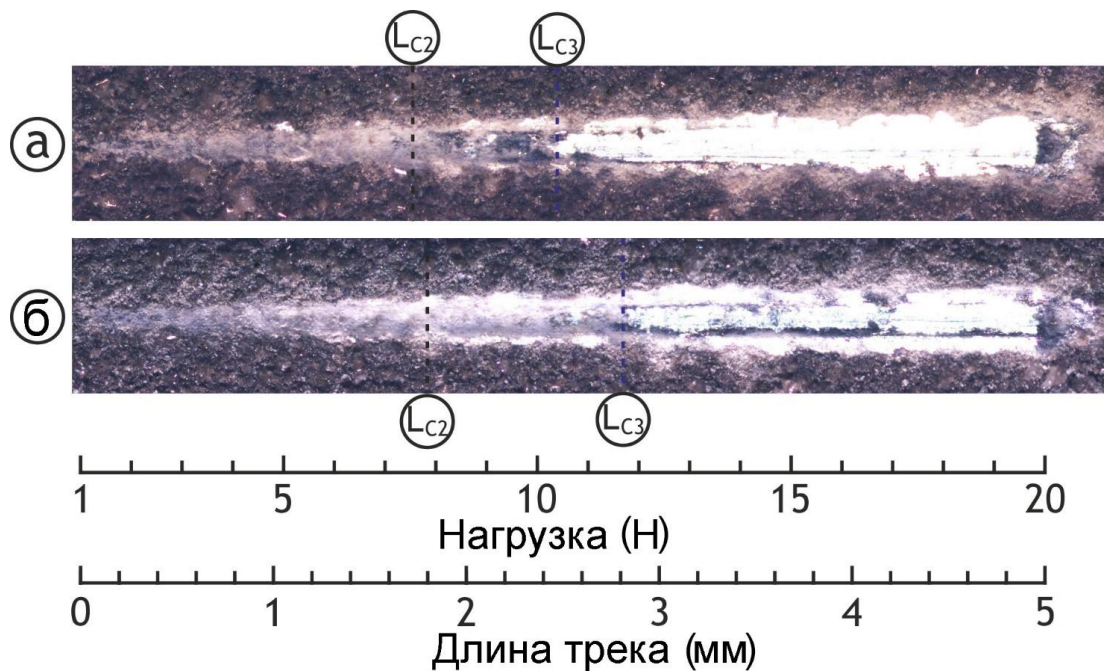


Рисунок 5.56 – Оптические изображения результатов скретч-тестирования методом поверхности ПЭО-покрытия (а) и композиционного полимерсодержащего покрытия (б). Пунктиром отмечено начало разрушения поверхностного слоя при достижении значений критической нагрузки

Электрохимические свойства поверхностных слоев были исследованы с использованием измерительного комплекса VersaSTAT MC. В качестве электролита для

проведения электрохимических измерений использовали 3 % водный раствор NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Перед проведением измерений методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации для достижения стационарного состояния образцы выдерживали в растворе в течение 60 мин с записью значений электродного потенциала. Управление экспериментом и анализ экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения VersaSTUDIO, ZView и CorrView.

На рисунке 5.57 представлены графики зависимости значений электродного потенциала  $E$  от времени выдержки в агрессивной хлоридсодержащей среде для исследуемых образцов магния, полученных по аддитивной технологии, без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием.

Кривая для образца без покрытия демонстрирует наличие трех явно выраженных временных участков, характеризующихся различной скоростью изменения значений потенциала. Первый из них – начальные 550 с, в течение которых потенциал увеличивается от  $-1,620$  до  $-1,600$  В, связан с процессами взаимодействия металла с гидроксильными группами и анионами хлора, приводящими к интенсивному растворению подложки с частичным осаждением продуктов коррозии на поверхности. Второй – в промежутке от 550 до 950 с – отмечен быстрым облагораживанием значений  $E$  от  $-1,600$  до  $-1,558$  В, обусловлен экранированием поверхности металла формирующейся пленкой гидроксида/оксида магния. Третий участок характеризуется стабилизацией значений электродного потенциала при продолжающемся процессе растворения магния, который замедляется диффузионными ограничениями, накладываемыми присутствием пористых и проницаемых продуктов коррозии на поверхности.

Для образца с ПЭО-покрытием отмечено наличие двух участков. Первый – изменения в течение 300 с значений  $E$  от  $-1,620$  до  $-1,606$  В. Они обусловлены пористой структурой покрытия с существенно развитой поверхностью (имеющей высокую шероховатость и сложную морфологическую структуру), формирующейся в результате протекания искровых разрядов, плавления и последующего отверждения, а также химическим составом поверхностного слоя, включающим оксид магния, который не обладает высокими барьерными свойствами в хлоридсодержащей среде. Вслед за этим наступает этап стабилизации значений электродного потенциала на уровне от  $-1,606$  до

–1,593 В. Следует отметить, что скорость растворения материала подложки достаточно высока, и требуется дополнительное усиление защитных свойств поверхностного слоя.

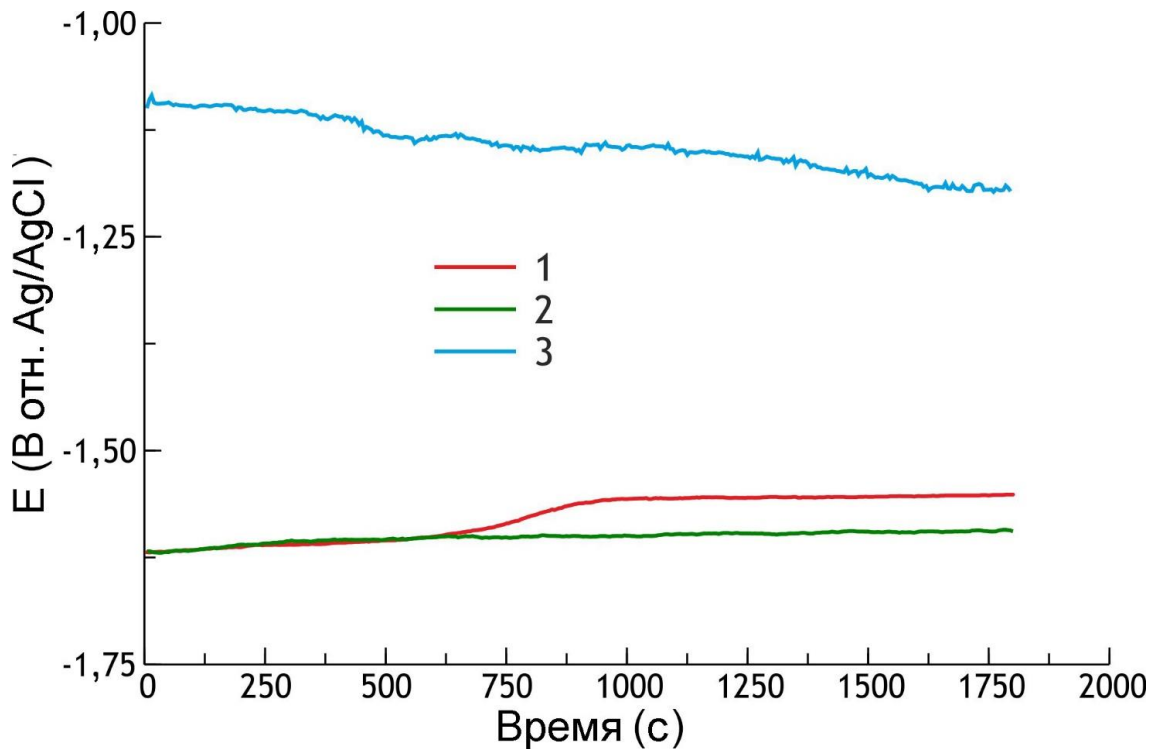


Рисунок 5.57 – Зависимость электродного потенциала от времени выдержки в 3 % растворе NaCl образцов из магния, полученного по DLD-технологии: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

Кривая электродного потенциала для композиционного полимерсодержащего покрытия существенно образом отличается от кривых, фиксируемых для образца без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Вид кривой для ПЭО-покрытий, скорее, отражает процесс равномерной коррозии, а для композиционных полимерсодержащих слоев, напротив, наблюдаются осцилляции без возможности вычленения отдельных стадий. Электродный потенциал постепенно снижается от –1,093 до –1,166 В. Однако его значения в течение всего периода выдержки существенно выше, чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Этого удалось достичь за счет дополнительной изоляции поверхностной части гетерооксидного слоя полимером и частичным запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия. В то же время присутствие осцилляций обусловлено проникновением коррозионно-активных компонентов электролита к материалу покрытия и подложки через не полностью запечатанные каналы для осуществления контролируемой резорбции. Степень заполнения пор регулировали режимом нанесения полимерного слоя.

Потенциодинамическую поляризацию образца проводили начиная от значения  $-150$  до  $+600$  мВ относительно потенциала свободной коррозии. Значения коррозионного потенциала  $E_c$ , тафелевских констант  $\beta_a$  и  $\beta_c$  и плотности тока коррозии  $I_c$  по экспериментальной поляризационной кривой определяли по алгоритму Левенберга–Марквардта (LEV) с использованием уравнения 2.1. Потенциодинамические кривые исследуемых образцов представлены на рисунке 5.58.

В исследуемом диапазоне потенциалов кривые для образцов магния, полученного по технологии DLD, имеют вид, отличный от кривых для образцов магния и его сплавов, полученных по классической технологии (формирование литейных или деформированных сплавов) [93], где на начальном участке анодной кривой происходит пробой естественной оксидной пленки и резкое увеличение значений плотности тока с развитием коррозионного процесса по гетерогенному механизму. В случае DLD-магния (рисунок 5.58) вид кривых более характерен для равномерной коррозии.

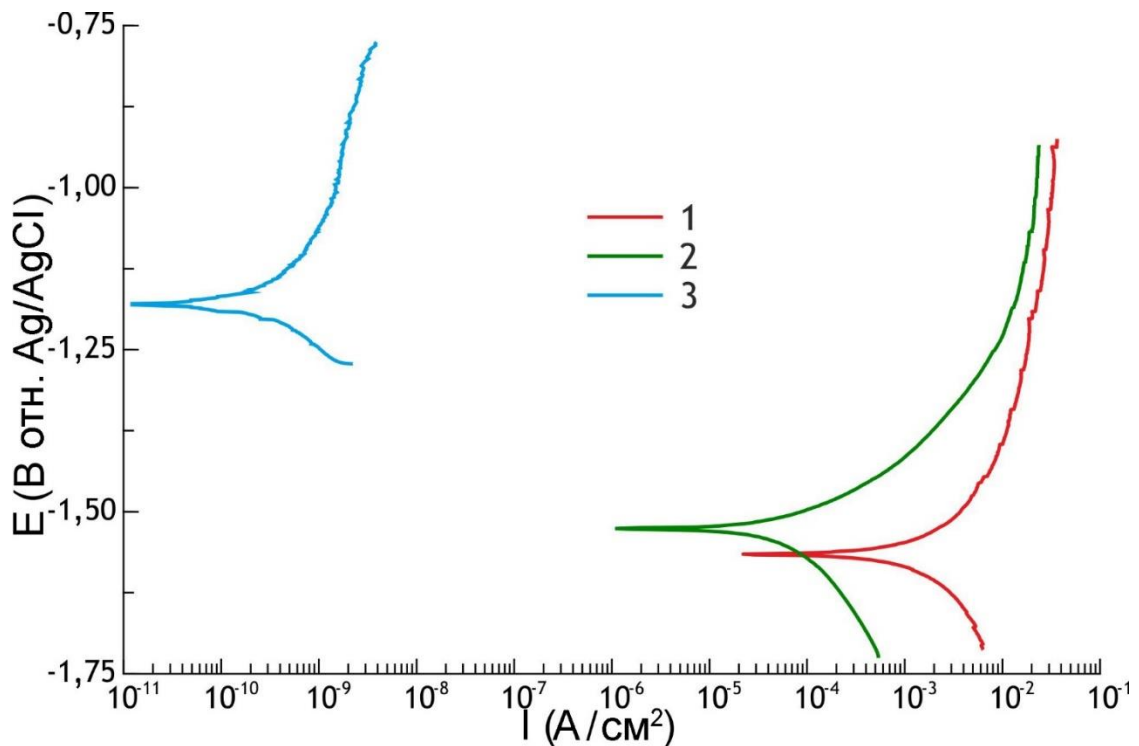


Рисунок 5.58 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3 % растворе NaCl для образцов из магния, полученных по DLD-технологии: 1 – без покрытия; 2 – с ПЭО-покрытием; 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

Рассчитанные значения электрохимических параметров приведены в таблице 5.8. Для образца DLD-магния без покрытия было установлено высокое значение плотности тока коррозии  $I_c$ . Оно соответствует значению скорости коррозии  $143,9$  мм/год, что в

52,5 раза выше, чем для чистого магния (2,7 мм/год) согласно работе [45]. Высокая плотность тока коррозии образца DLD-магния указывает на необходимость антикоррозионной защиты исследуемого материала.

Таблица 5.8 – Электрохимические параметры образцов из магния, полученного по технологии DLD, с различными видами поверхностной обработки

Образец	$E_c$ , В отн. Ag/AgCl	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/ декада	$-\beta_c$ , мВ/ декада
Без покрытия	-1,565	$6,3 \cdot 10^{-3}$	18,9	23,7	150	160
С ПЭО-покрытием	-1,527	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$	96	217
С композиционным полимерсодержащим покрытием	-1,176	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^7$	171	113

Поляризационная кривая образца с ПЭО-покрытием находится в зоне существенно более низких токов по сравнению с кривой образца без покрытия. В активной области снижение токов составляет почти 2 порядка величины.

Вольтамперограмма композиционного полимерсодержащего покрытия демонстрирует уровень барьерных свойств, недостижимый для кальций-фосфатных гетероструктур. При этом дефекты, остающиеся после нанесения полимерного слоя, обеспечивают отчетливую регистрацию катодной и анодной ветвей, в отличие от случаев полного запечатывания поверхностного слоя, когда поляризационная кривая вырождается в прямую вертикальную линию [483], указывая на то, что чувствительность оборудования недостаточна для измерения малых значений тока. Композиционный гетерогенный слой снижает регистрируемую в условиях потенциодинамической поляризации плотность тока более чем на 7 порядков величины в сравнении с незащищенным металлом и более чем на 5 порядков в сравнении с ПЭО-слоем, что согласуется со значением поляризационного сопротивления  $R_p$ , определенным согласно методике в разделе 2.7.1.

Импедансные спектры были записаны при потенциале свободной коррозии в диапазоне частот 1 МГц – 0,01 Гц с логарифмической разверткой (10 точек на декаду). В течение EIS-измерений потенциал свободной коррозии удерживался потенциостатически. Электрохимические измерения, проведенные с использованием



EIS, полностью подтверждают данные, полученные методом потенциодинамической поляризации. На рисунке 5.59 представлены результаты импедансных измерений в виде диаграмм Найквиста (рисунок 5.59а) и Боде (рисунок 5.59б). Перегибы на зависимости фазового угла от частоты, фиксируемые для образца без покрытия, обусловлены наличием на поверхности образца тонкой пленки естественного оксида/гидроксида. Значение модуля импеданса для этого образца в области низких частот невелико:  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 23,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , это характеризует материал как коррозионно-активный и нуждающийся в дополнительной защите.

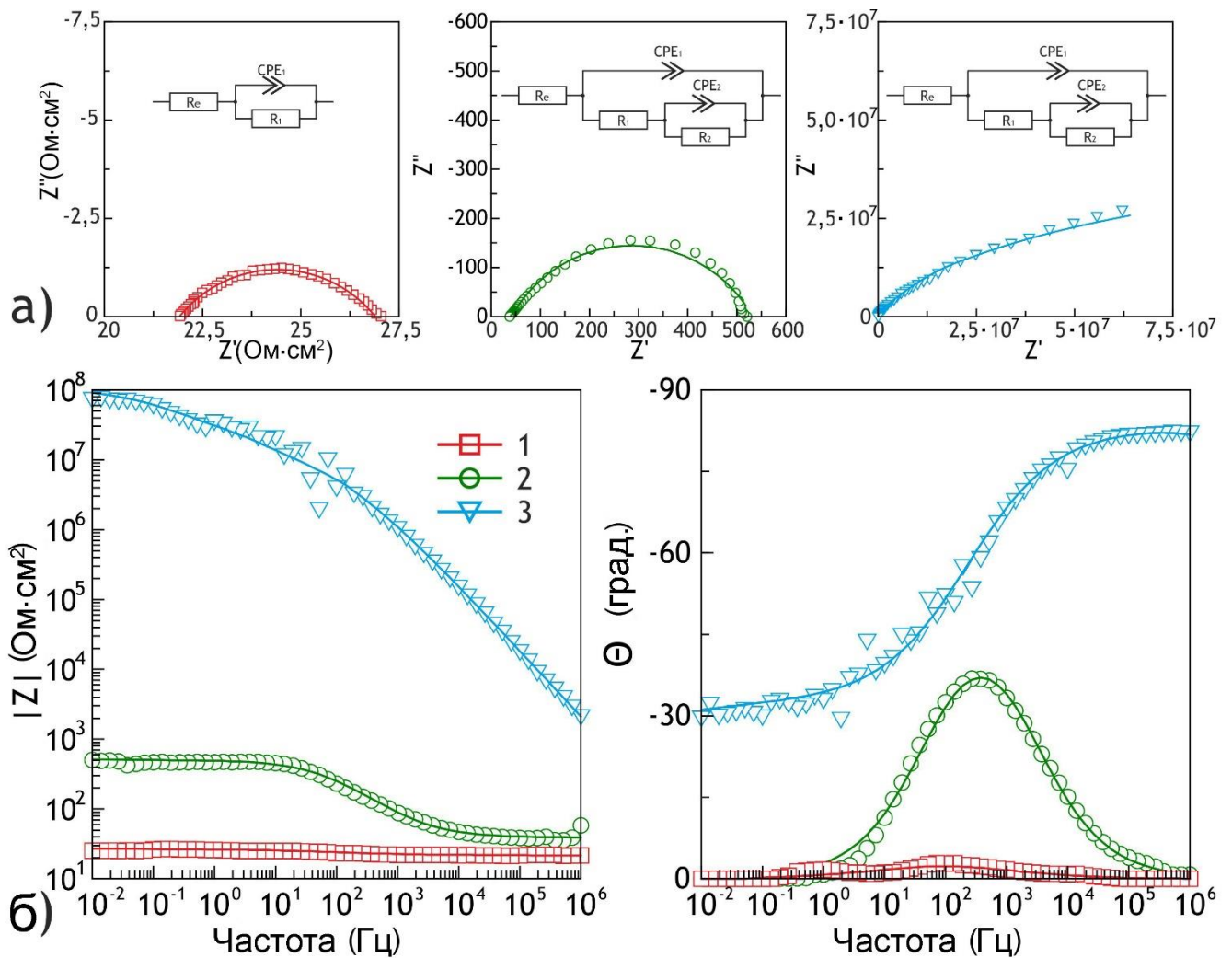


Рисунок 5.59 – Диаграммы Найквиста с используемыми ЭЭС на вставках (а) и Боде (б), снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из DLD-магния: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

Самыми высокими защитными свойствами среди исследованных покрытий обладает композиционный полимерсодержащий слой. Модуль импеданса на низких частотах для этого образца на 5 порядков величины больше, чем для образца с ПЭО-

покрытием. При этом зависимость фазового угла от частоты отражает, с одной стороны, формирование полимерного слоя барьерного типа (на что указывает значение фазового угла, близкое к  $-90^\circ$  на высоких частотах), а с другой – подтверждает наличие программируемых дефектов (значение фазового угла  $-30^\circ$  на низких частотах).

Для моделирования экспериментальных EIS-спектров использовали эквивалентные электрические схемы (вставки на рисунке 5.59а). Элемент *CPE* (элемент постоянного сдвига фаз), включает коэффициент *CPE* ( $Q$ ) и показатель степени ( $n$ ) [24,87,112,331]. Импедансный спектр для образца без покрытия был описан с помощью одной  $R$ –*CPE*-цепочки, в то время как для описания спектров образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем использовали последовательно-параллельное соединение двух  $R$ –*CPE*-цепочек. Расчетные параметры элементов ЭЭС представлены в таблице 5.9. Для образца без покрытия  $R_1$ –*CPE*<sub>1</sub> соответствует естественной пленке на поверхности магния, о которой упоминалось ранее. Для образцов с покрытием наличие  $R_1$ –*CPE*<sub>1</sub> и  $R_2$ –*CPE*<sub>2</sub> цепочек обуславливается пористой и беспористой частями ПЭО-покрытия. Характер изменения параметров ЭЭС указывает на тенденцию повышения защитных свойств DLD-образца в результате нанесения на его поверхность базового ПЭО-слоя и последующего формирования на его основе композиционного покрытия. В этом случае ПЭО-покрытие представляет собой матрицу, которая не обеспечивает высокую защиту от коррозии, но придает материалу дополнительную биологическую активность за счет присутствия гидроксиапатита в его составе. Высокопористая структура ПЭО-слоя позволяет запечатывать поры биоинертным материалом, что улучшает его защитные свойства.

Стоит отметить, что сопротивление электролита возрастает с образованием ПЭО-слоя и композиционного покрытия. Этот эффект связан с повышением гидрофобных свойств поверхности за счет формирования покрытия и снижением смачиваемости исследуемой области образца. УПТФЭ-обработка приводит к установлению многомодальной/многоуровневой шероховатости поверхности и обеспечивает формирование трехфазной границы раздела (полимерсодержащий слой/воздух/электролит), которая повышает величину модуля импеданса в высокочастотном диапазоне на два порядка ( $2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ) по сравнению с сопротивлением электролита для образца без покрытия ( $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ). Таким образом, модуль импеданса

на высоких частотах включает в себя не только сопротивление электролита, но и сопротивление воздуха, захваченного на поверхности образца.

Таблица 5.9 – Рассчитанные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов DLD-магния с различными видами поверхностной обработки

Образец	$CPE_1$		$R_1,$ Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2,$ Ом·см <sup>2</sup>
	$Q_1,$ См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$		$Q_2,$ См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n$	
Без покрытия	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,56	5,1			
С ПЭО-покрытием	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,64	13,8	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,68	490
С композиционным полимерсодержащим покрытием	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,90	$2,4 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,44	$1,4 \cdot 10^8$

Для установления механизма коррозии образцы с защитными покрытиями и без них выдерживались в 3 % растворе NaCl в течение 7 дней. После испытания образцы промывали деионизированной водой, высушивали на воздухе и исследовали методом РФА. Дифрактограмма продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности образца, обработанного методом ПЭО, после 7-дневной выдержки в растворе NaCl представлена на рисунке 5.60. Анализ результатов указывает на присутствие Mg(OH)<sub>2</sub> в составе материала. Данный продукт, типичный для коррозии магния, был обнаружен в коррозионном слое образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. РФА композиционного покрытия, благодаря низкой концентрации продуктов коррозии, был аналогичен спектру, записанному до выдержки образца (рисунок 5.53в). Этот результат подтверждает высокий уровень антикоррозионной защиты DLD-магния за счет формирования композиционного полимерсодержащего покрытия.

Схематичное изображение механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием представлено на рисунке 5.61. На начальной стадии выдержки образца в 3 % растворе NaCl верхний слой полимера на поверхности ПЭО-покрытия блокирует проникновение агрессивных хлорид-ионов до подложки (рисунок 5.61а). При увеличении времени выдержки слой УПТФЭ начинает деградировать (рисунок 5.61б) и обеспечивает доступ Cl<sup>-</sup> ионов к металлу через не полностью запечатанные поры ПЭО-покрытия (рисунок 5.61в), что приводит к образованию и осаждению гидроксида магния в порах покрытия (рисунок 5.61г).

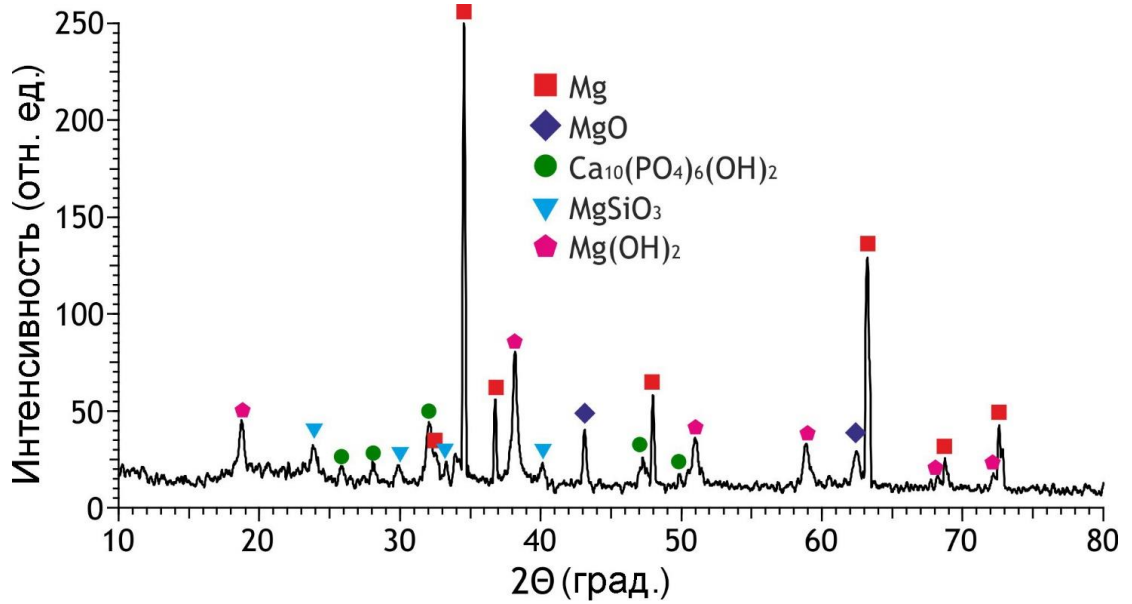


Рисунок 5.60 – Дифрактограмма образца из DLD-магния с ПЭО-покрытием после 7 дней выдержки в 3 % растворе NaCl

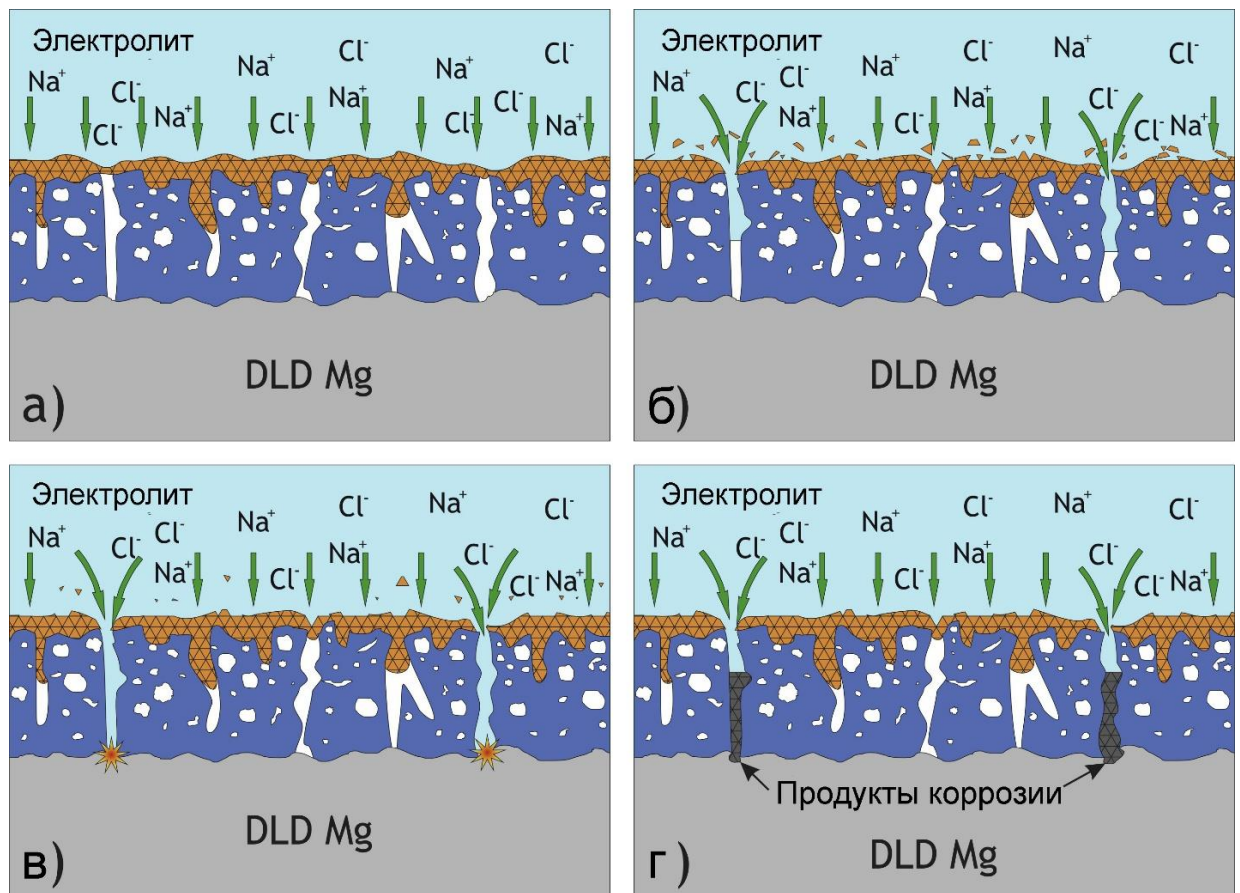


Рисунок 5.61 – Схематичное изображение механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием: блокирование проникновения агрессивных хлорид-ионов к подложке DLD-магния (а), частичная деградация полимерного слоя (б), проникновение  $\text{Cl}^-$  ионов к металлу (в), образование и осаждение продуктов коррозии (г)

Проведенные исследования показали перспективность создания магниевых имплантатов методом лазерной порошковой наплавки. Установлено, что использование аддитивной технологии для формирования магниевого имплантата не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия.

Сравнение защитных свойств DLD-магния и магниевого деформируемого сплава МА8 указывает на более низкое сопротивление процессам коррозии образцов, полученных по аддитивной технологии, как без покрытия, так и с ПЭО-слоем (таблицы 4.1, 4.5, 4.7, 5.8). Результаты изучения локальных коррозионных процессов на образце DLD-магния с использованием методов SVET и SIET показали высокую коррозионную активность образца в 0,05 М растворе NaCl (незначительно зависящую от роста продуктов коррозии и существенно превышающую активность сплава магния МА8) и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала. Анализ морфологии образца позволил установить наличие дефектов в структуре материала, где методами SVET/SIET была зафиксирована активация процесса коррозии. Испытания образцов без покрытия и обработанных методом ПЭО в 3 % растворе NaCl в течение 7 дней свидетельствуют о формировании  $Mg(OH)_2$  в составе коррозионного слоя.

Образцы с композиционными кальций-фосфатными покрытиями, сформированными методом плазменного электролитического оксидирования на объемных образцах DLD-магния с последующей обработкой УПТФЭ, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого изделия по сравнению с необработанными DLD-образцами (таблица 5.8). 4-кратная УПТФЭ-обработка образцов DLD-магния позволяет превзойти антикоррозионные характеристики сплава магния МА8 с 3-кратной обработкой полимером (таблицы 4.5, 4.7, 5.8). Отсутствие продуктов коррозии на образце с композиционным покрытием, по данным РФА, указывает на высокий уровень антикоррозионной защиты, достигнутый за счет обработки полимером. УПТФЭ-обработка поверхности ПЭО-покрытия приводит к изменению морфологии и снижению пористости защитного слоя и шероховатости поверхности. Полученные данные свидетельствуют о низкой скорости резорбции образцов, сопоставимой со скоростью роста костной ткани, что позволяет рассматривать такие материалы и технологии их получения как перспективные для медицины.

Согласно данным скретч-тестирования, сформированные на образцах DLD-магния защитные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью.

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

## **ГЛАВА 6 ГЕТЕРОГЕННОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg–Sc, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: SVET И SIET ИССЛЕДОВАНИЯ**

В данной главе система Al–Mg–Sc представлена деформируемым сплавом алюминия 1579, который относится к свариваемым материалам, неупрочняемым 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 [489]. В настоящее время актуальной является проблема сварки легких алюминиевых сплавов в случае применения этих изделий в ракетно-космической промышленности. Использование сварных конструкций способствует существенному повышению весовой эффективности изделия (до 15 %) в сравнении с традиционным клепаным материалом, что в сочетании с использованием сплавов низкой плотности позволяет добиться значительного снижения веса отдельных элементов [490].

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

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

В первой части данной 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 посредством выдержки образцов в исследуемой агрессивной среде, количественного

анализа растворенных в результате коррозии легирующих элементов, с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофазового анализа продуктов коррозии. Представлены результаты анализа количественных параметров, полученных с помощью локальных электрохимических методов. Установлены и изучены электрохимические и антикоррозионные свойства алюминиевого сплава со сварным соединением [151,491].

Понимание специфики распространения коррозии способствует разработке надежных методов защиты сварного алюминиевого сплава от коррозии для расширения области его возможного применения.

### **6.1.1 Локальный коррозионный процесс на сварном соединении сплава 1579**

В данной работе в качестве исследуемого образца использовалась пластина сплава алюминия 1579 со сварным соединением (состав приведен в таблице 2.1). Сварное соединение сформировали с помощью аргонодуговой сварки вольфрамовым электродом (TIG) двух пластин сплава толщиной 2 мм согласно методике, представленной в разделе 2.3.

Для исследования процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава алюминия 1579 использовали систему SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics». H<sup>+</sup>-селективный микроэлектрод 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.

Поперечный шлиф сварного соединения сплава алюминия для SVET/SIET-измерений (рисунок 6.1) 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.



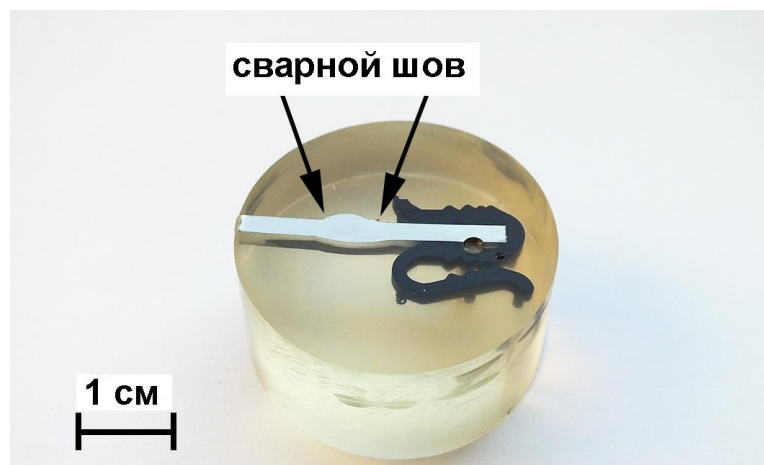


Рисунок 6.1 – Фотография поперечного шлифа сварного соединения пластин из сплава алюминия 1579. Образец сделан для измерений методами SVET/SIET

Развитие коррозионного процесса на поверхности области шва сварного соединения сплава Al 1579 исследовали методами SVET/SIET в течение 87 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 на новый.

С целью лучшего понимания электрохимических процессов, протекающих на поверхности изучаемого материала, во взаимосвязи 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. Анализ экспериментальных результатов обнаружил однородное распределение элементов по всей линии сканирования, включая пластины и сварное соединение (рисунок 6.2). На основании этих данных можно предположить возможность равномерного прохождения электрохимических процессов. Однако отсутствие очевидной гетерогенности в распределении элементов на поверхности материала было выявлено методом ЭДС на макроуровне, тогда как для выявления взаимосвязи состава образца с его локальной электрохимической активностью необходимо провести детальный анализ структурных особенностей материала на микроуровне. Данная работа представлена в разделе 6.3.

Оптическое изображение исследуемой методами SVET и SIET области сварного соединения сплава алюминия 1579 приведено на рисунке 6.3.

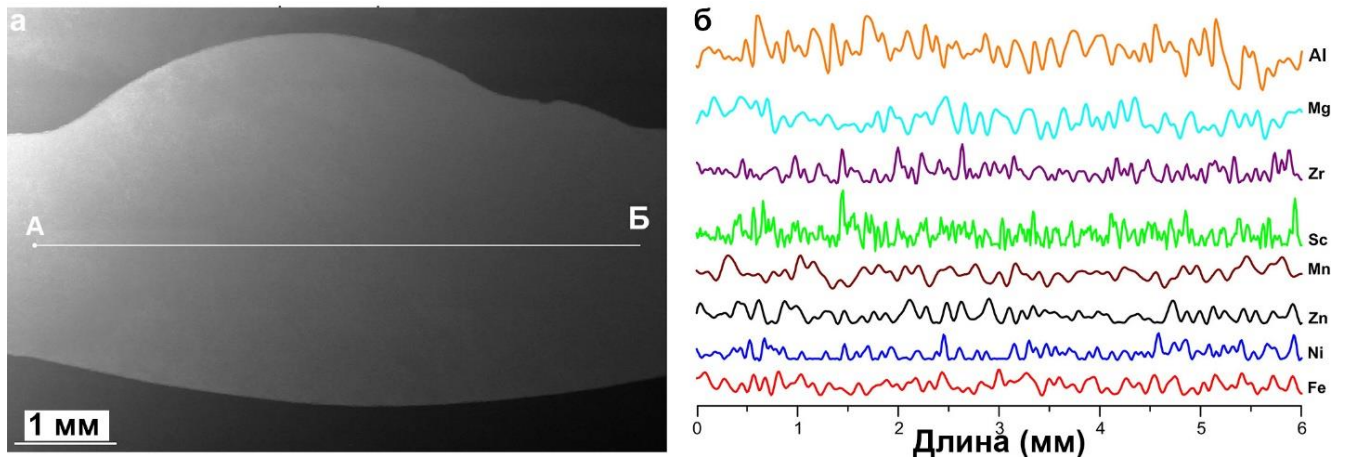


Рисунок 6.2 – СЭМ-изображение поперечного шлифа образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом (а) и распределение элементов по линии АБ согласно данным, полученным методом ЭДС (б)

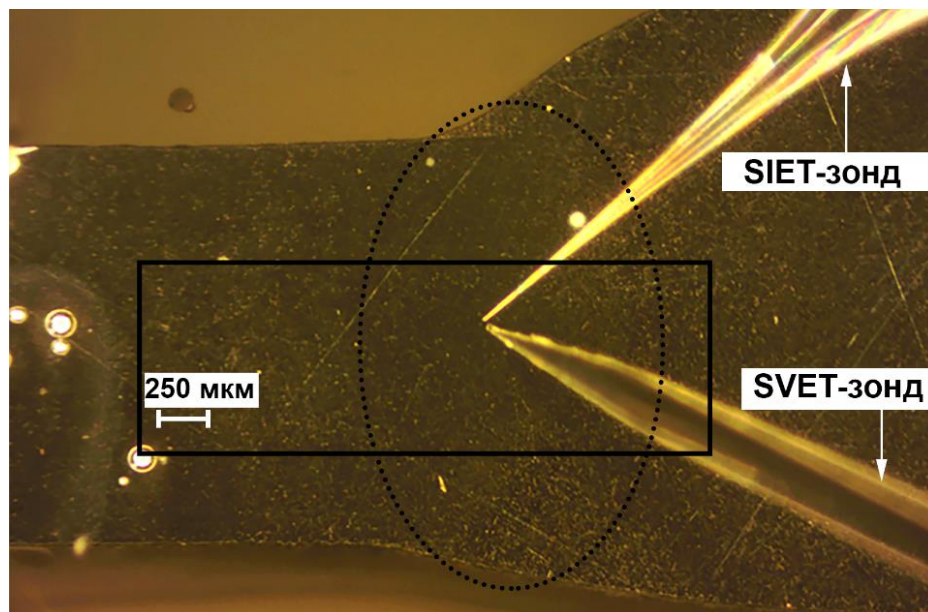
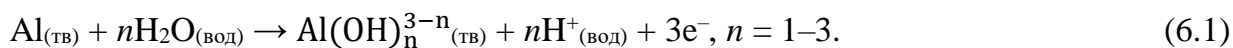


Рисунок 6.3 – Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения экспериментов методами SVET и SIET. Зона сканирования обозначена рамкой, граница шва сплава алюминия – пунктирной линией овальной формы

Развитие коррозионного процесса, по данным SVET- и SIET-исследований, началось спустя 30 мин выдержки образца (рисунок 6.4 1а, 1б). Произошло формирование анодной зоны (области с меньшим значением рН, красно-оранжевая зона) на границе шва сварного соединения (рисунок 6.4 1б). Невысокие значения рН в анодной области для алюминиевого сплава обусловлены реакцией растворения и гидролиза Al (6.1) [492]:



Реакция гидролиза алюминия приводит к уменьшению значения локального рН в анодных участках, что делает среду внутри образующегося питтинга более агрессивной [290], и, как следствие, коррозионный процесс ускоряется. Данный эффект также сопровождается накоплением продуктов коррозии и приводит к возникновению внутреннего механического напряжения в исследуемом образце.

Высокие значения рН в катодной зоне (зоне с низким значением плотности тока, синяя область на рисунке 6.4 1б–3б) на начальной стадии выдержки образца обусловлены присутствием в составе алюминиевого сплава 6,78 масс. % магния. Хорошо известно, что коррозия магния происходит с сильным подщелачиванием среды [106,132]. Присутствие магния в составе данного сплава (в качестве легирующего элемента) в таком большом количестве приводит к подщелачиванию раствора на начальной стадии развития процесса коррозии, так как Mg является очень активным металлом и растворяется в первую очередь. Для подтверждения данного предположения алюминиевый сплав 1579, включая область сварного шва, выдерживали в 0,5 М растворе NaCl (начальный рН = 7,05) в течение 30 дней с ежедневным измерением рН 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 рисунке 6.5.

Первое измерение рН раствора в присутствии алюминиевого сплава было сделано спустя 15 мин выдержки образца, данный параметр существенно изменился от 7,05 до 7,17. В течение первых восьми дней было зафиксировано резкое увеличение рН раствора от 7,05 до 9,52, а затем с 9 по 22 день выдержки образца рН уменьшился до значения 8,83 – за счет интенсификации реакции (6.1). В оставшиеся дни наблюдалась стабилизация рН раствора до конца эксперимента (на 30 день рН = 8,83). По завершении испытаний образец извлекли из раствора, промыли водой и высушили на воздухе.

Для количественного анализа растворенных элементов сплава в электролите спустя 30 дней выдержки образца использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (двухлучевой спектрометр Solaar М6 (Thermo, США)). Согласно ААС, концентрация магния составила 16,5 мг/л. Данный результат свидетельствует об

интенсивном растворении магния как легирующего элемента сплава алюминия 1579, что существенно сдвигает рН раствора в щелочной диапазон (рисунок 6.5).

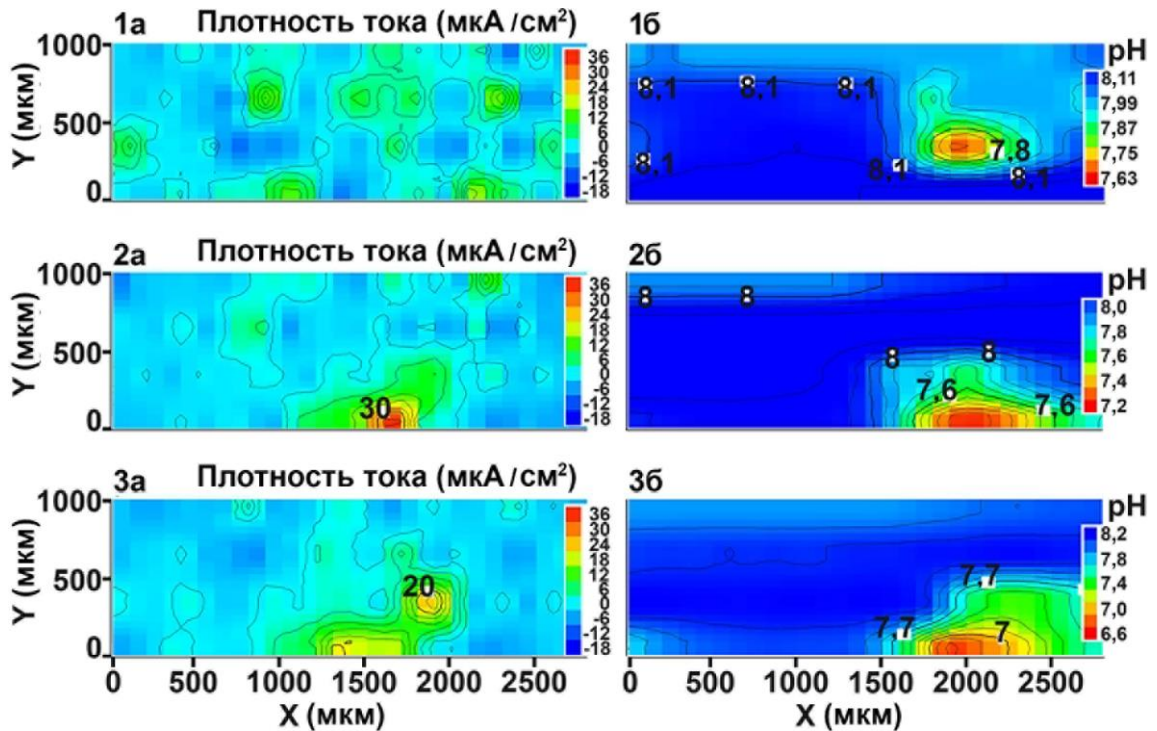
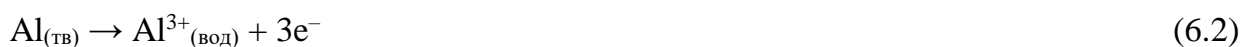


Рисунок 6.4 – Карты распределения плотности тока – SVET (а) и рН – SIET (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 30 мин (1а, 1б), 90 (2а, 2б), 150 (3а, 3б) мин выдержки в 0,5 М NaCl (в ходе выдержки образца происходит образование анодной зоны в нижней части исследуемой области)

Рентгенофазовый анализ образца после пребывания в хлоридсодержащей среде провели для идентификации коррозионных продуктов, образовавшихся на поверхности материала. РФА-спектр записан с использованием дифрактометра D8 ADVANCE. На спектре зафиксированы пики, характерные для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (рисунок 6.6).

Высокие значения рН в катодной области (рисунок 6.4 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 (5.1)) и растворение алюминиевой подложки (анодная реакция (6.2)) [290].



Следовательно, высокие значения рН в катодной зоне связаны с реакцией восстановления растворенного кислорода (5.1), сопровождающейся вторичной реакцией восстановления водорода из воды (4.3) [492].

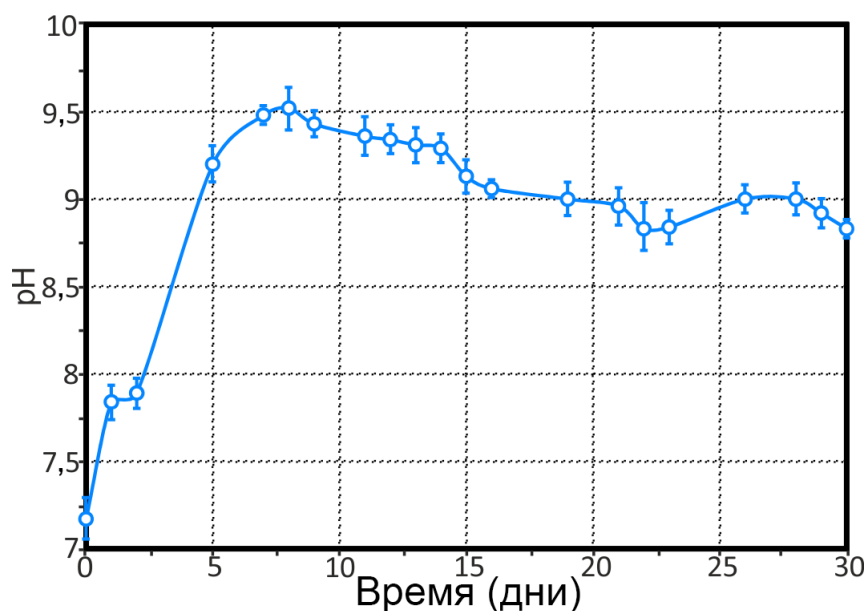


Рисунок 6.5 – Изменение pH в объеме раствора в ходе выдержки образца из алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl в течение 30 дней. Интенсивное растворение магния, как легирующего элемента сплава Al 1579, существенно сдвигает pH в объеме раствора до щелочных значений

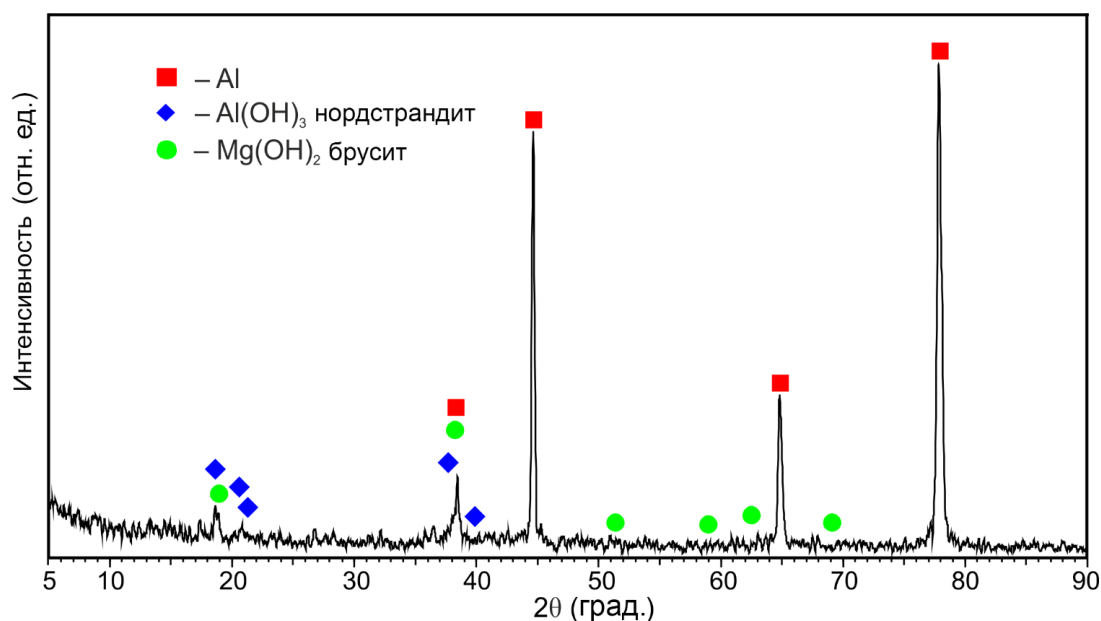
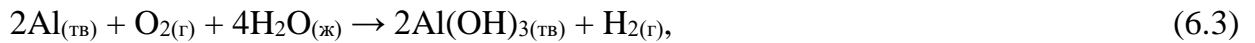


Рисунок 6.6 – РФА-спектр образца из алюминиевого сплава 1579 после 30 дней выдержки в растворе 0,5 М NaCl. В составе продуктов коррозии были идентифицированы Al(OH)<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>

Общая реакция коррозии алюминия может быть представлена как реакция (6.3) или (6.4) с формированием гидроксида алюминия как основного коррозионного продукта. Образование Al(OH)<sub>2</sub>Cl и других хлоридсодержащих гидроксидов алюминия в ходе анодного растворения чистого алюминия в растворе NaCl было описано в работе

[493]. 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 pH 2,6 и 4,8 соответственно:



Развитие процесса коррозии представлено на SVET-картах (рисунки 6.4 1а, 2а, 3а и 6.7 1а, 2а, 3а). SVET начал фиксировать анодную область (область с большим значением плотности тока, красно-оранжевая зона) спустя 90 мин выдержки образца (рисунок 6.4 2а). Процесс коррозии начинается в нижней части исследуемой области (рисунок 6.4 2а) и перемещается вдоль границы сварного шва в ходе выдержки образца от 90 до 420 мин (рисунки 6.4 2а, 3а; 6.7 1а, 2а, 3а).

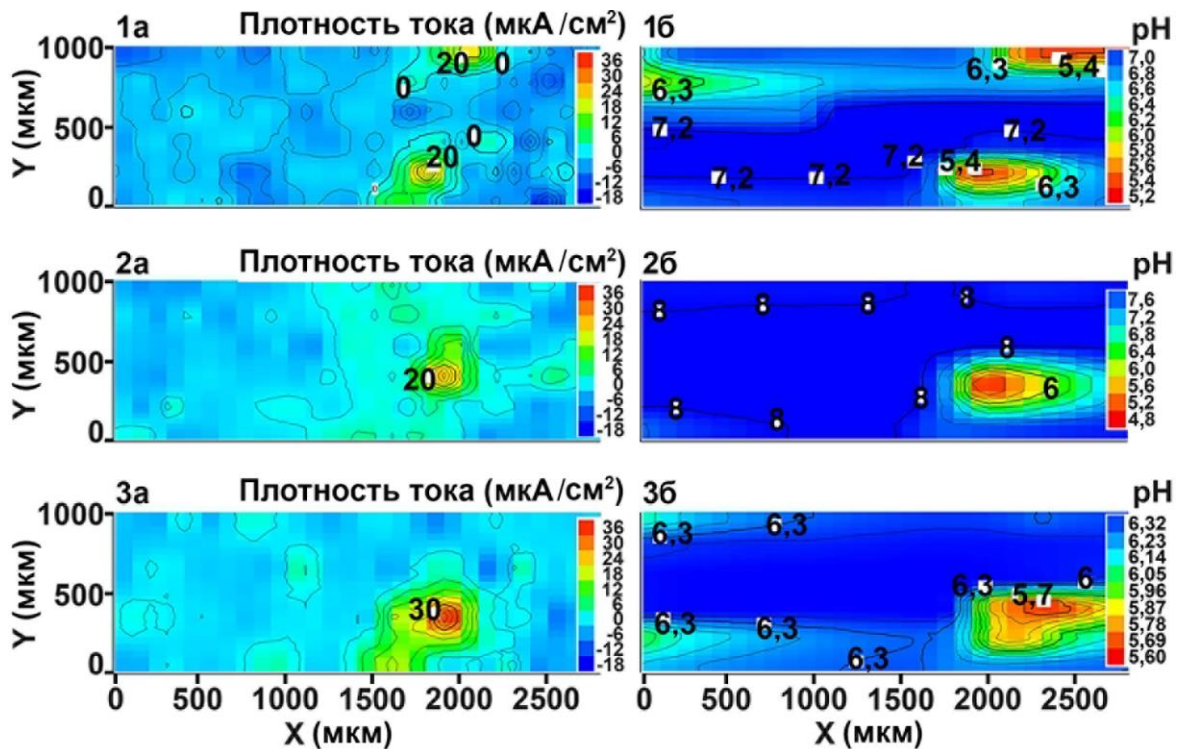


Рисунок 6.7 – Карты распределения плотности тока (а) и pH (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 240 (1а, 1б), 330 (2а, 2б), 420 (3а, 3б) мин выдержки в 0,5 М NaCl. В ходе выдержки образца происходит миграция анодной зоны от нижней части в центр исследуемой области (в объем материала)

Анализ данных, полученных методом 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 (рисунки 6.4 1б, 2б, 3б; 6.7 1б, 2б, 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 (рисунки 6.4 1а, 2а, 3а; 6.7 1а, 2а, 3а), и меньшие значения pH, отмеченные на карте SIET (рисунки 6.4 1б, 2б, 3б; 6.7 1б, 2б, 3б), подтверждают правильность сделанного вывода.

Интенсивный коррозионный процесс был зарегистрирован во внутренних областях сварного шва с использованием методов SVET и SIET спустя 510 мин выдержки образца (рисунки 6.8 а, б). Значение плотности тока в анодной зоне достигает  $170 \text{ мкА/см}^2$ . Значение pH в анодной области уменьшается от 7,6 до 5,6 (рисунки 6.4 1б; 6.8б) согласно реакции (6.1). Данный результат указывает на то, что на начальной стадии коррозионный процесс протекает на границе сварного соединения (510 мин).

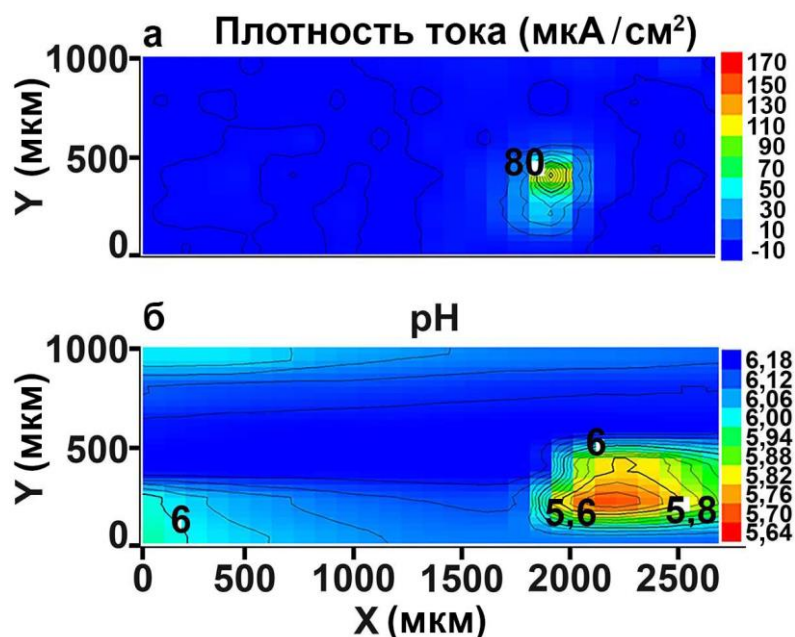


Рисунок 6.8 – Карты распределения плотности тока (а) и pH (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 510 мин выдержки в 0,5 М NaCl. Анодная зона расположена в центре исследуемой области

Данные, полученные методами SVET и SIET, хорошо согласуются с оптическим изображением области исследования спустя 510 мин выдержки образца в коррозионной

среде (рисунок 6.9). Анализ оптического изображения (рисунок 6.9) подтверждает развитие процесса коррозии вдоль сварного шва сплава 1579.

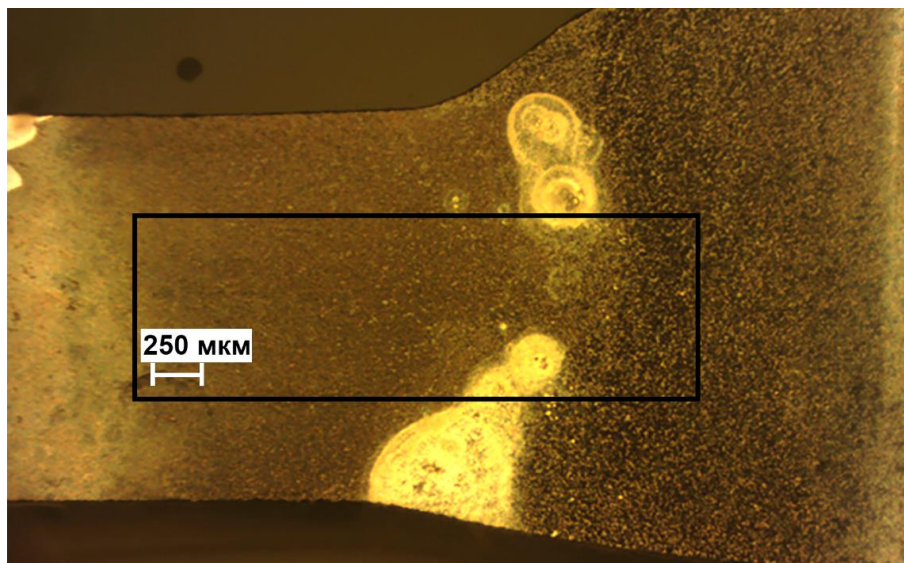


Рисунок 6.9 – Фотография исследуемой области сварного шва сплава алюминия 1579 после 510 мин выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Развитие процесса коррозии происходит по границе сварного шва

Результаты, полученные локальными электрохимическими методами, показывают, что наиболее уязвимой для коррозии областью является сварной шов, точнее зона термического влияния (heat affected zone, HAZ) [295,494]. Следует отметить, что оптическая микроскопия поперечного сечения образца (до погружения в 0,5 М раствор NaCl) не выявила в сварном шве явных дефектов сварки, таких как пустоты, трещины или пористость. Более подробное исследование микроструктуры и морфологии поверхности сварного шва будет представлено в разделе 6.3.

С целью установления подверженности материала длительному коррозионному воздействию был проведен более долговременный, в течение 90 ч, эксперимент методом SVET. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения представлено на рисунке 6.10.

Спустя 1,5 ч выдержки материала в 0,5 М NaCl была зафиксирована низкая коррозионная активность по всей поверхности изучаемого образца (рисунок 6.11а). Локализация процесса коррозии произошла после 2,5 ч выдержки. В правой нижней части исследуемой области наблюдается образование небольших анодных зон (рисунок 6.11б). Формирование одной из них произошло после 4,5 ч. Максимальное значение плотности анодного тока ( $i_{a,max}$ ) спустя 4,5 ч составляет 9 мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 6.11в).



Интенсификация коррозионного процесса на поверхности образца происходит во временном диапазоне между 24 и 46 ч выдержки (рисунок 6.11 г–е). Значение плотности тока в анодной зоне достигает  $120 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.11е). Коррозионная активность усиливается спустя 72 ч ( $210 \text{ мкА/см}^2$ ) (рисунок 6.11ж). Через 81 ч значение  $i_{a,\text{max}}$  достигает максимума ( $280 \text{ мкА/см}^2$ ) (рисунок 6.11з). Интенсивность коррозионного процесса в анодной зоне уменьшается спустя 85 ч ( $230 \text{ мкА/см}^2$ ) (рисунок 6.11и), и после 87 ч выдержки значение  $i_{a,\text{max}}$  снижается до  $110 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.11к). Формирование и осаждение продуктов коррозии было зарегистрировано в ходе всего эксперимента после начала коррозионного процесса на границе сварного шва сплава алюминия. В то же время после достижения высокой интенсивности коррозионного процесса (81 ч, рисунок 6.11з) формирование и осаждение продуктов коррозии начинает существенно влиять на развитие коррозии. Плотность тока уменьшается с 280 до  $110 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.11 з–к). Однако уменьшение плотности тока, фиксируемого методом SVET, необязательно означает снижение коррозионной активности. Этот эффект также может означать, что ионный ток блокируется продуктами коррозии. Рисунок 6.9 подтверждает данное предположение. Следует отметить изменение положения анодной области от нижнего участка исследуемой зоны (край сварного шва) вдоль границы шва в течение выдержки образца от 72 до 87 ч (рисунок 6.11 ж–к).

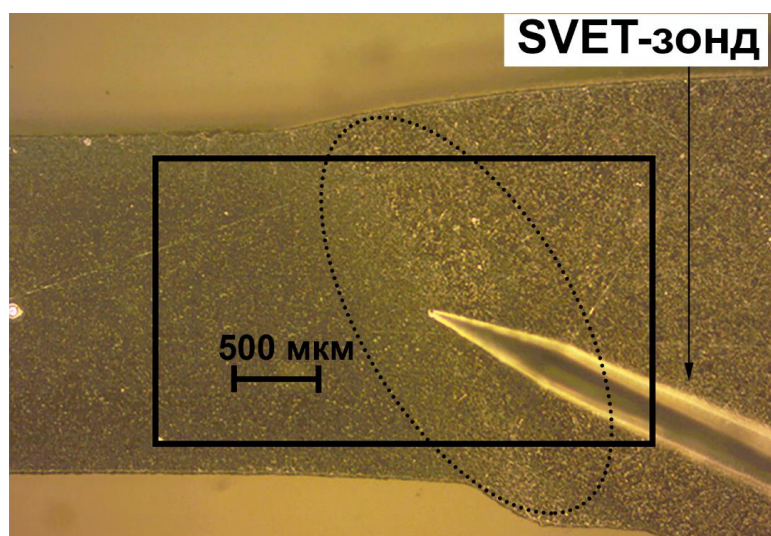


Рисунок 6.10 – Оптическое изображение исследуемой области шва сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента методом SVET. Зона сканирования выделена рамкой, граница шва сплава алюминия отмечена пунктирной линией овальной формы

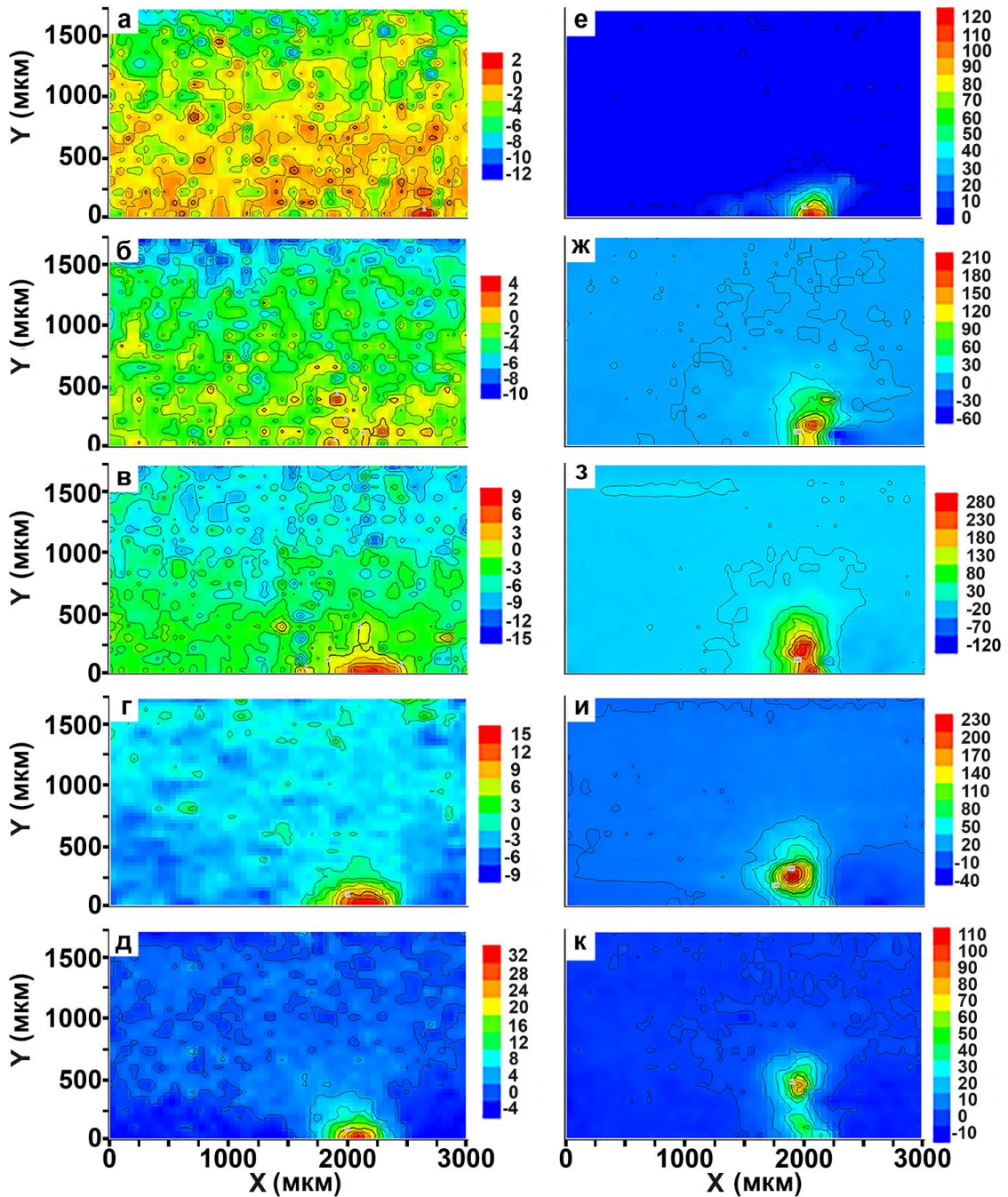
Плотность тока (мкА/см<sup>2</sup>)

Рисунок 6.11 – 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 (рисунок 6.12 а–е) подтверждает вывод, сделанный на основании SVET-данных. Процесс коррозии начинается в области сварного шва (рисунок 6.11в) в результате присутствия микродефектов или гальванопар (рисунок 6.12в). Спустя 72 ч выдержки образца (рисунки 6.11ж, 6.12д) коррозионный процесс

начинает перемещаться в объемные слои материала вдоль границы сварного шва (рисунки 6.11к, 6.12е).

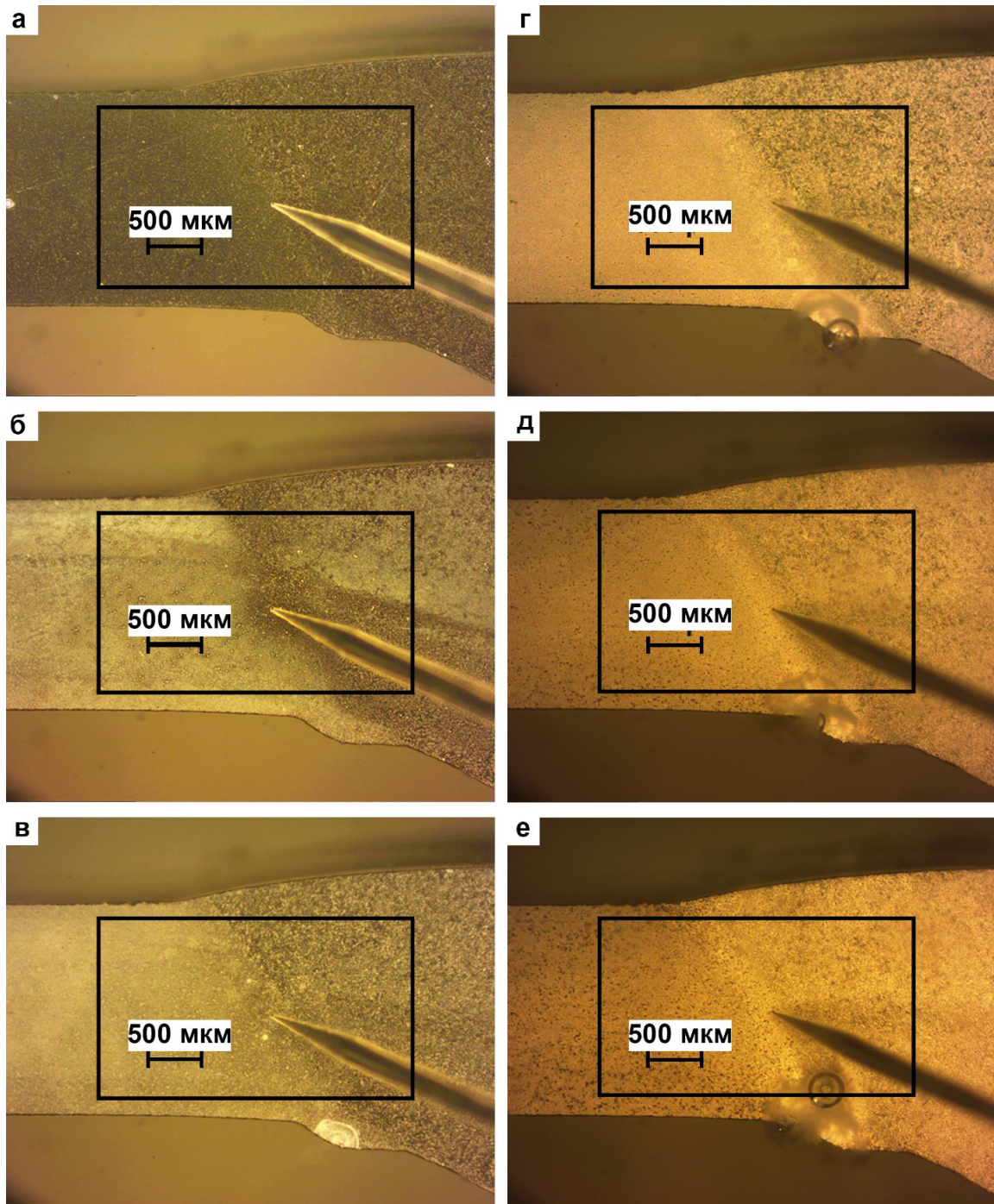


Рисунок 6.12 – Оптические изображения области сварного шва сплава алюминия 1579 до проведения эксперимента (а), через 1,5 (б), 4,5 (в), 34 (г), 72 (д), 87 (е) ч выдержки в 0,5 М NaCl.

Происходит перемещение коррозионной зоны от нижней части исследуемой области в объем материала по границе сварного шва

По окончании SVET-эксперимента образец механически отшлифовали, промыли водой и высушили на воздухе с целью удаления продуктов коррозии, сформированных

на поверхности (рисунок 6.12е), а также для изучения дефектов, образовавшихся вследствие разрушения материала в хлоридсодержащей среде. Анализ изображения механически обработанного образца после 87 ч выдержки (рисунок 6.13б) подтверждает SVET-данные (рисунок 6.13а). Присутствие дефекта в нижней части границы сварного шва (рисунок 6.13б), а также высокие значения плотности тока (красно-оранжевая область) в данной зоне (рисунок 6.13а) свидетельствуют о прохождении интенсивного коррозионного процесса на поверхности образца.

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

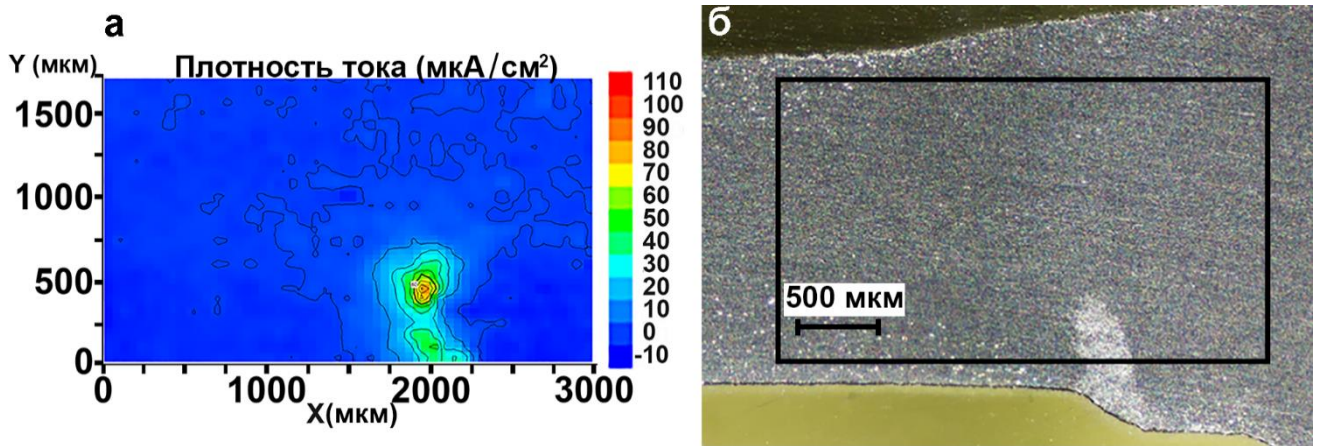


Рисунок 6.13 – SVET-карта (а) и оптическое изображение поверхности образца (б) после удаления продуктов коррозии, образовавшихся в результате 87 ч выдержки в хлоридсодержащей среде. Присутствие дефекта в нижней части области сварного шва (б) и высокие значения плотности тока в данной зоне (а) указывают на то, что образец подвергается интенсивному коррозионному разрушению

### 6.1.2 Коррозионное поведение сварного соединения сплава 1579

Для установления эволюции коррозионной активности образца и определения стадий развития коррозионного процесса проанализировали изменение суммы общих анодных и катодных токов. Значения общего анодного ( $I_{\text{анод}}$ ) и катодного ( $I_{\text{катод}}$ ) ионного тока рассчитывали по уравнениям (2.4, 2.5). График изменения суммы общего анодного и катодного токов во времени для образца из алюминиевого сплава, включая область сварного шва, представлен на рисунке 6.14.

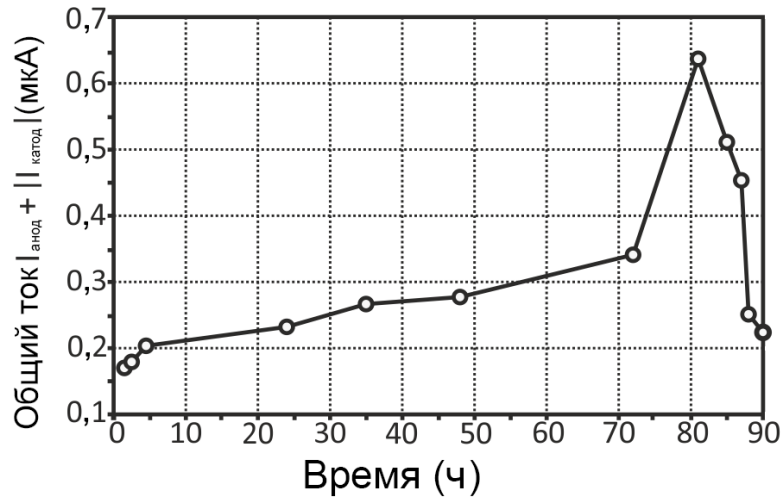


Рисунок 6.14 – Изменение суммы общего катодного и анодного токов в течение 90 ч для образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом

Для алюминиевого сплава 1579 наблюдалась тенденция увеличения 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 (рисунок 6.11).

Изменение распределения локального pH для образца из алюминиевого сплава 1579 в хлоридсодержащей среде (см. рисунок 6.15) 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 указано в разделе 5.1.1,  $\Delta\text{pH}$  является индикатором стабильности водородного показателя для изучаемого образца. pH динамически изменялся в течение всего эксперимента, что указывает на высокую интенсивность протекания реакций растворения и гидролиза алюминия (6.1, 6.2), которые сдвигают pH в более кислотный диапазон до значения 4,5 (54 ч, рисунок 6.15а), а также на интенсивность реакций коррозии магния (4.3, 4.4), которые увеличивают pH до 8,3 (60 ч). Данные результаты согласуются с измерениями общего pH раствора (рисунок 6.5). Небольшое различие в значениях pH (на рисунках 6.5 и 6.15а) связано с различием в методах измерения pH, в

расстоянии от измерительного электрода до поверхности образца, 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  $\Delta pH$  (рисунок 6.15б) для образца из алюминиевого сплава 1579 сильно изменяются от 0,35 до 3,60, подтверждая высокую коррозионную активность материала (включая область сварного шва).

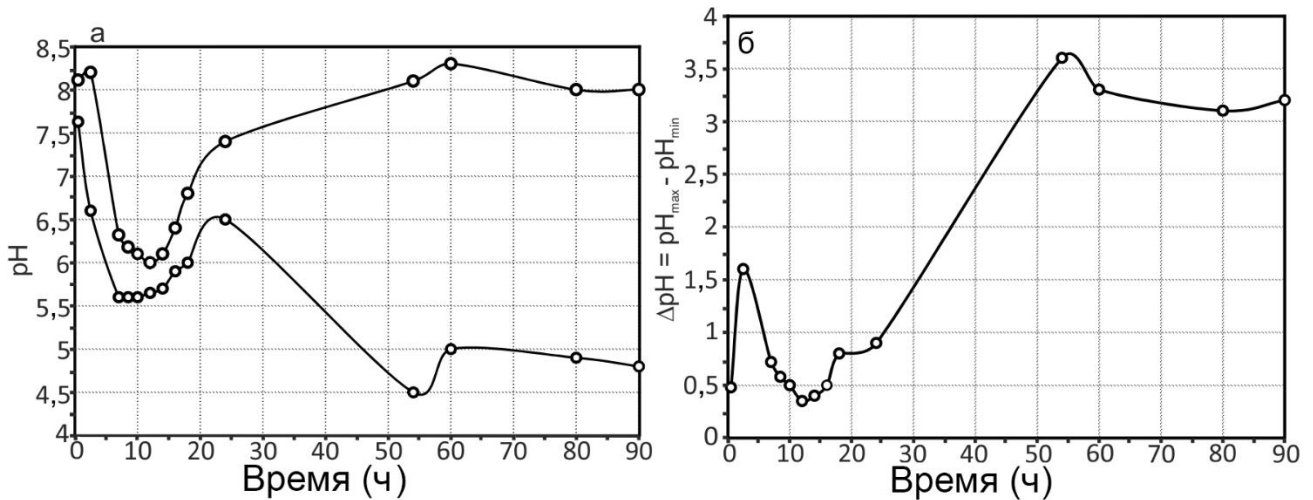


Рисунок 6.15 – Временная зависимость максимального и минимального значений pH (а) и  $\Delta pH$  (б) для сплава Al 1579

Таким образом, коррозионное поведение сварного соединения сплава алюминия 1579 изучено методами сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода. Проведен анализ кинетики и механизма коррозионного процесса на поверхности сварного соединения сплава Al в растворе 0,5 М NaCl.

Установлено развитие процесса коррозии по границе сварного шва. Область сварного шва 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, согласно результатам тестов в хлоридсодержащей среде и данным ААС. Данный эффект увеличивает коррозионную активность алюминиевого сплава 1579 в агрессивной среде по сравнению со сплавом Al, не содержащим магний.

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

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

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

Для повышения антикоррозионных свойств алюминиевого сплава 1579 и стабильности границы сварного шва в агрессивной среде необходимо сформировать на его поверхности защитный слой. Вторая часть данной главы посвящена формированию защитных покрытий с использованием плазменного электролитического оксидирования [152,495–499]. 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.

Новизна работы связана с развитием методов антикоррозионной защиты сварного шва, являющегося зоной дефекта и концентратором напряжений. Метод формирования композиционного покрытия, сочетающий процесс ПЭО с последующей обработкой УПТФЭ для защиты сварного соединения сплава от коррозионного разрушения, был впервые использован в данной работе.

### **6.2.1 Изучение процесса локальной коррозии на образце 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 2.4. После изготовления поперечного шлифа, для защиты от коррозионного разрушения образец из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением (рисунок 6.1) был обработан методом ПЭО с последующим формированием композиционного слоя (раздел 6.2.2).

ПЭО-покрытие формировали в тартрат-фторидном электролите по методике, описанной в разделе 2.6.1. Полугидрат тартрата калия был предложен ранее для формирования покрытий с высокими защитными свойствами на алюминиевых сплавах [91]. Было установлено [91], что 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. Толщина полученного покрытия составила 10 мкм.

Для исследования изменения защитных свойств образца и оценки коррозионной активности зоны сварного соединения после формирования покрытия использовали квазиодновременные SVET/SIET-измерения [341,500]. Исследуемая площадь сварного соединения алюминиевого сплава с защитным покрытием не превышала 6 мм<sup>2</sup> (исследуемую площадь ограничивали нанесением воска). Развитие процесса деградации материала регистрировали локальными электрохимическими методами в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде (в течение 98 ч для образца с ПЭО-покрытием и 500 ч для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием).

В данном разделе для образца с ПЭО-покрытием представлены SVET/SIET-карты, соответствующие времени выдержки образца без покрытия, чтобы провести точное сравнение изменения коррозионных свойств в результате нанесения защитного слоя.

На рисунке 6.16 представлено оптическое изображение исследуемой области сварного соединения.

Методами SVET и SIET зарегистрированы незначительные изменения электрохимической активности (на микроуровне) на поверхности исследуемого образца с ПЭО-покрытием (рисунок 6.17). 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.

Проведен сравнительный анализ образцов с ПЭО-покрытием (рисунок 6.17) и без покрытия (раздел 6.1, рисунок 6.8). Карты SVET и SIET оксидированного образца представлены после 510 мин выдержки его в растворе. В отличие от образца без покрытия, коррозионная активность образца с ПЭО-слоем практически не изменилась до этого времени. Отметим, что после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца зона сварного шва стала катодной (рисунок 6.17).

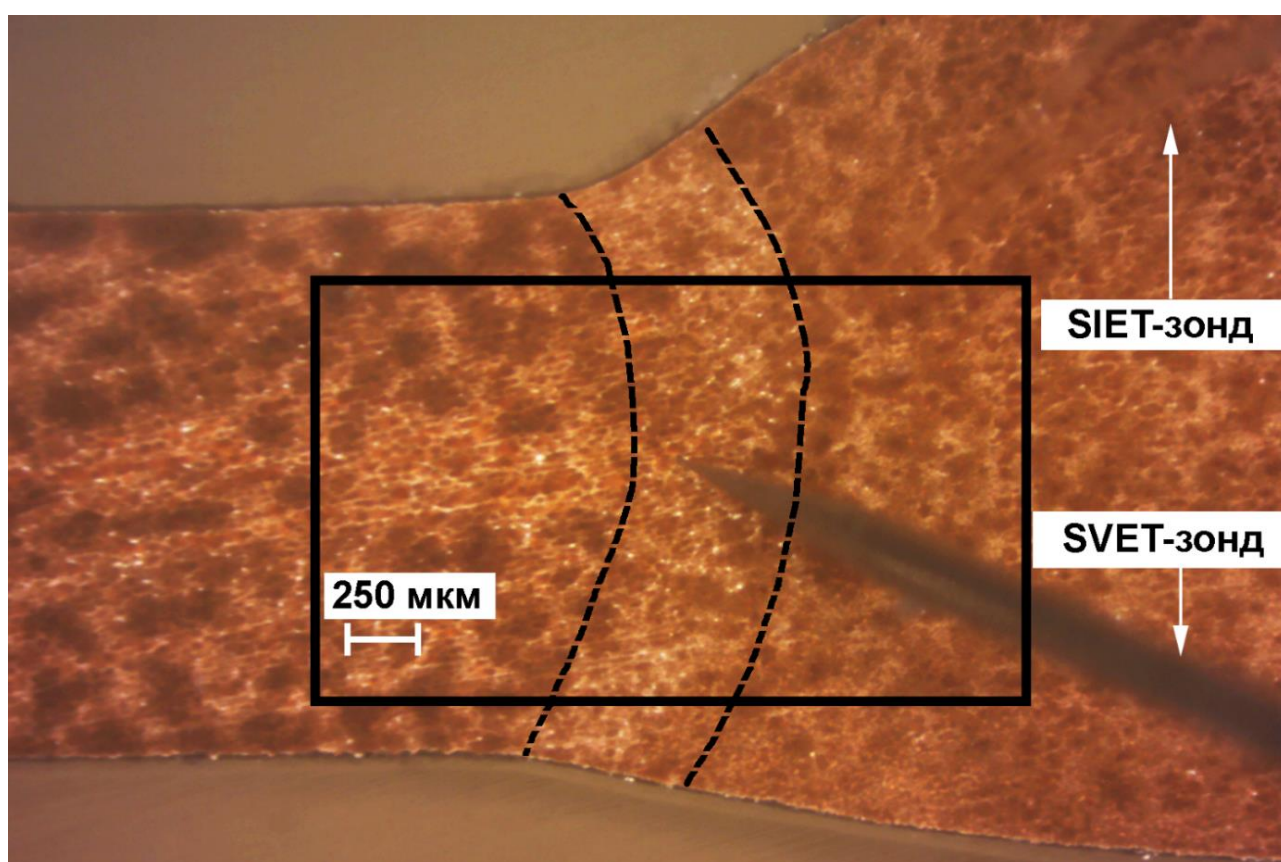


Рисунок 6.16 – Оптическое изображение исследуемой области образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением с ПЭО-покрытием перед проведением SVET/SIET экспериментов. Исследуемая область выделена рамкой, границы сварного шва образца отмечены пунктирными линиями

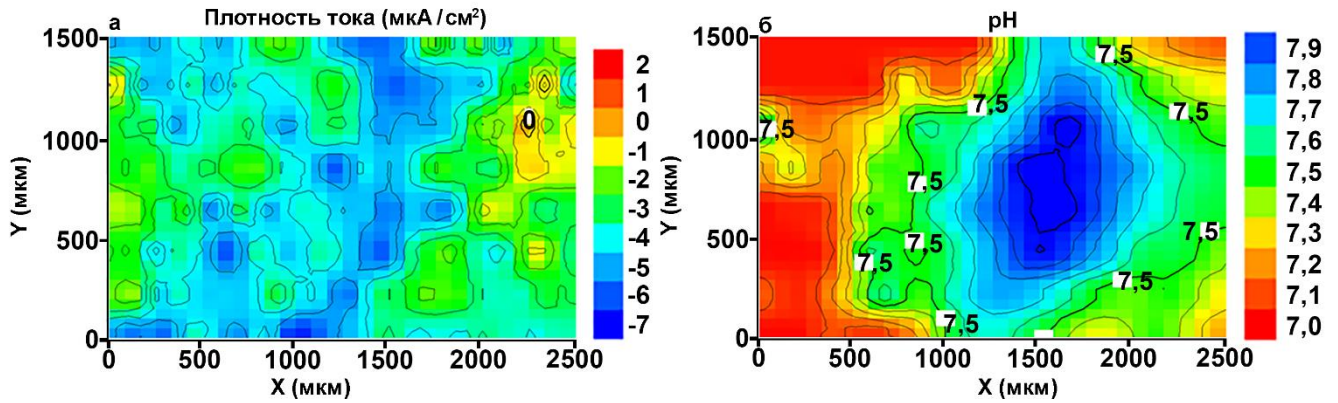


Рисунок 6.17 – Карты распределения локальных плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) на поверхности образца из алюминиевого сплава 1579 со сварным соединением, обработанного ПЭО, после 510 мин выдержки в 0,5 М растворе NaCl.

Граница сварного шва является катодной зоной

Несмотря на равномерное распределение элементов в алюминиевом сплаве и области сварного соединения, установленное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в разделе 6.1.1, 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 (рисунки 6.4, 6.7, 6.8, 6.11). После проведения ПЭО-обработки дефектные зоны были закрыты в результате формирования ПЭО-слоя, вследствие чего зона сварного соединения стала катодной (рисунок 6.11). 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, поскольку значения плотности анодного тока не превышали 2 мкА/см<sup>2</sup> после 510 мин выдержки образца (рисунок 6.17а). Причина низких 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 [24,41,87,267,501–504]. Максимальная разница плотности тока между анодным и катодным значениями ( $\Delta i_{\max}$ )

для образца из сплава алюминия без покрытия после 510 мин выдержки образца в 0,5 М растворе NaCl, установленная в разделе 6.1 (рисунок 6.8а), была равна 180 мкА/см<sup>2</sup>. Для образца с ПЭО-покрытием этот параметр не превышал 9 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 6.17а). 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. 6.17б). В результате протекания реакций (4.3) и (5.1) выделяется водород и происходит локальное подщелачивание среды в зоне сварного шва. Значения рН в катодной и анодной зонах составляют, соответственно, для образца с ПЭО-покрытием 7,9 и 7,0 (рисунок 6.17), а для образца без покрытия 6,2 и 5,6 (рисунок 6.8б). Это указывает на низкую скорость реакции (6.1) 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 (рисунок 6.18) и без покрытия (рисунок 6.11к) была ограничена 87 ч выдержки образцов в 0,5 М растворе NaCl. Отметим, что 81–87 ч – это установленное в разделе 6.1.1 время наиболее высокой интенсивности коррозионных процессов для образца из алюминиевого сплава без покрытия (рисунок 6.11 з–к).

Электрохимическая активность образца из алюминиевого сплава с ПЭО-покрытием в течение 87 ч изменялась незначительно. Согласно данным SVET и SIET (рисунок 6.18), область сварного шва образца с покрытием после 87 ч выдержки осталась катодной зоной. 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  $-7$  мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 6.17а) до  $-16$  мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 6.18а). Это является результатом интенсификации катодной реакции (5.1), что, естественно, привело к увеличению площади анодной зоны на поверхности образца (рисунок 6.18а). Значения рН в катодной и анодной зонах увеличились до 8,12 и 7,94 (рисунок 6.18б) соответственно. Этот эффект связан с повышением рН электролита в результате протекания реакции (5.1). Значение  $\Delta i_{\max}$  для образца из алюминиевого сплава без покрытия увеличилось в течение эксперимента до 400 мкА/см<sup>2</sup> после 81 ч

выдержки образца (рисунок 6.11з) и уменьшилось до  $120 \text{ мкА/см}^2$  (за счет осаждения продуктов коррозии) в конце эксперимента (87 ч выдержки образца) (рисунок 6.11к). Величина  $\Delta i_{max}$  для образца с ПЭО-покрытием практически не изменилась в ходе эксперимента и составила  $18 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.18а).

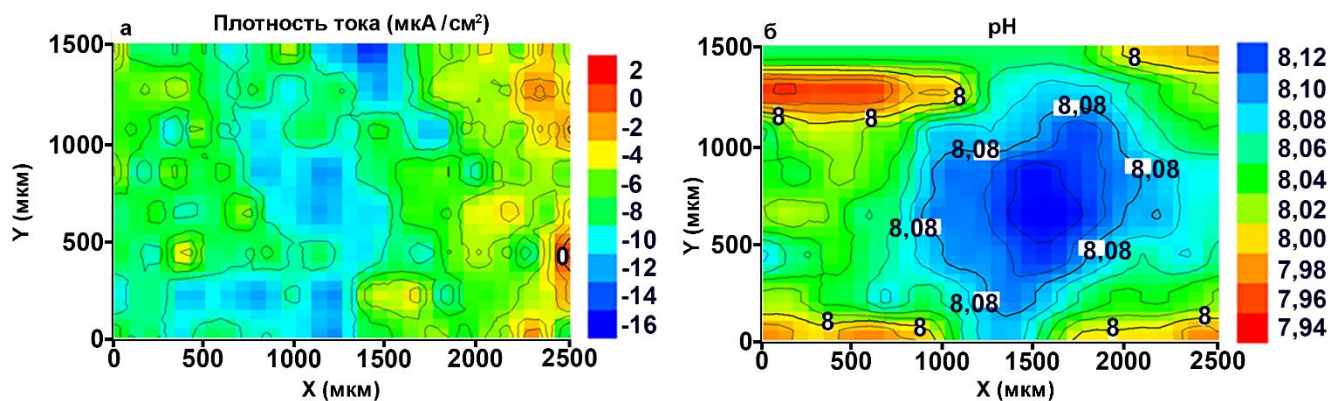


Рисунок 6.18 – Карты распределения локальных плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 87 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной

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

Длительность эксперимента была увеличена до 98 ч с целью достижения момента разрушения ПЭО-покрытия на поверхности образца из алюминиевого сплава 1579. Образование питтинга было зарегистрировано с помощью SVET/SIET через 90 ч выдержки образца (рисунок 6.19 1а, 1б).

На начальной стадии развития дефекта значение плотности тока в анодной области было равно  $6 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.19 1а). Значения pH начали смещаться в более кислотный диапазон (рисунок 6.19 1б). Развитие коррозионно-активной зоны было зарегистрировано в течение следующих нескольких часов выдержки образца (рисунок 6.19 1а–5а, 1б–5б).

После 98 ч выдержки значение плотности тока в анодной области стало  $180 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 6.19 5а), а значение рН снизилось с 7,68 (90 ч) до 4,4 (98 ч) (рисунок 6.19 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 ходе процесса сканирования.

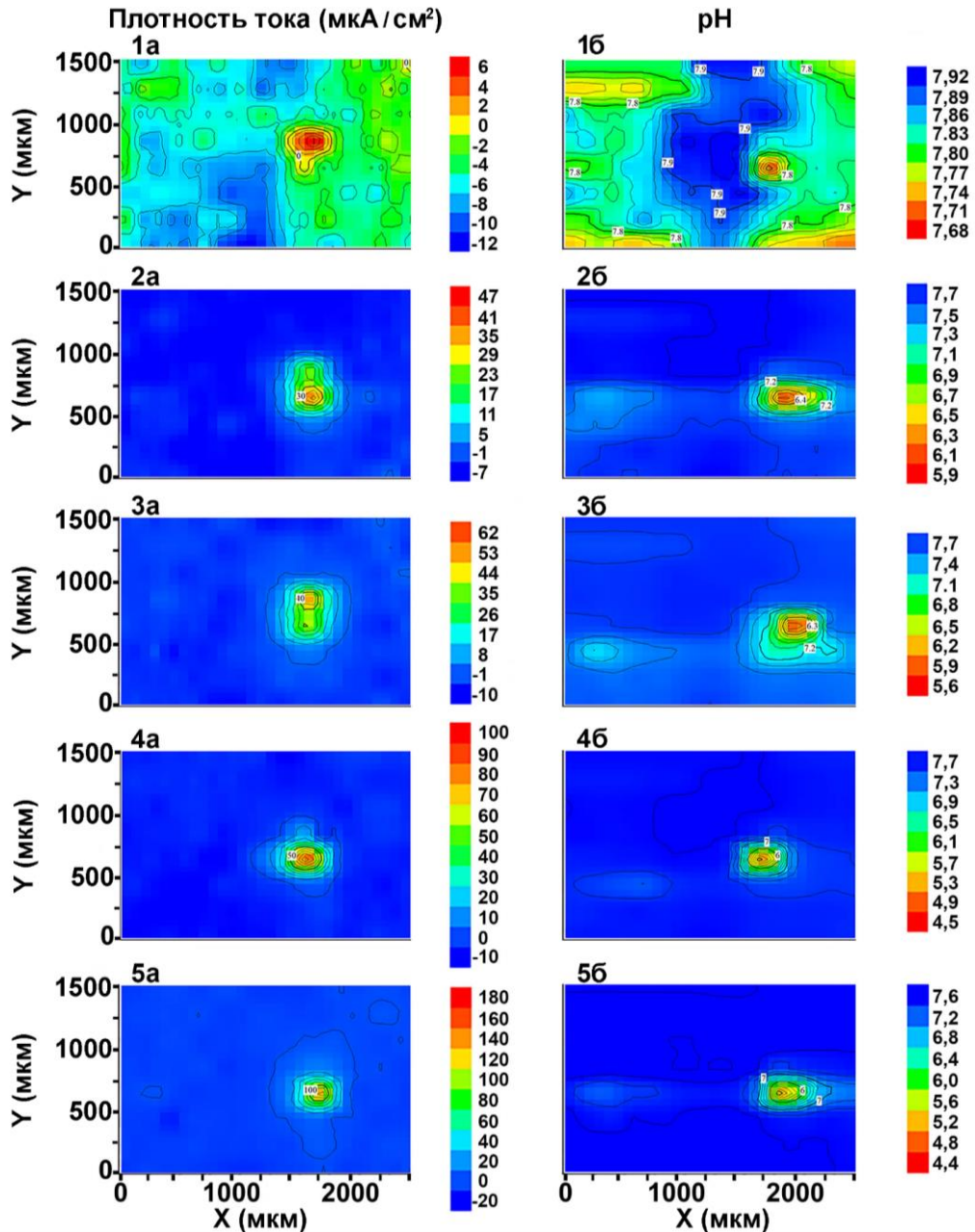


Рисунок 6.19 – Карты распределения локальных плотности тока – SVET (а) и рН – SIET (б) на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после 90 (1а, 1б), 92 (2а, 2б), 94 (3а, 3б), 96 (4а, 4б), 98 (5а, 5б) часов выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Происходит формирование и развитие коррозионно-активной зоны на ПЭО-покрытии

Значение  $\Delta i_{\max}$  через 98 ч выдержки образца в 0,5 М растворе NaCl увеличилось с 18 мкА/см<sup>2</sup> до образования питтинга (рисунок 6.18а) до 200 мкА/см<sup>2</sup> (рисунок 6.19 5а), величина  $\Delta pH$  – с 0,18 (рисунок 6.18б) до 3,2 (рисунок 6.19 5б), что свидетельствует о высокой интенсивности коррозионного разрушения материала и развитии процесса коррозии под ПЭО-покрытием.

Анализ оптического изображения исследуемой области сварного соединения после 98 ч выдержки образца (рисунок 6.20) 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.

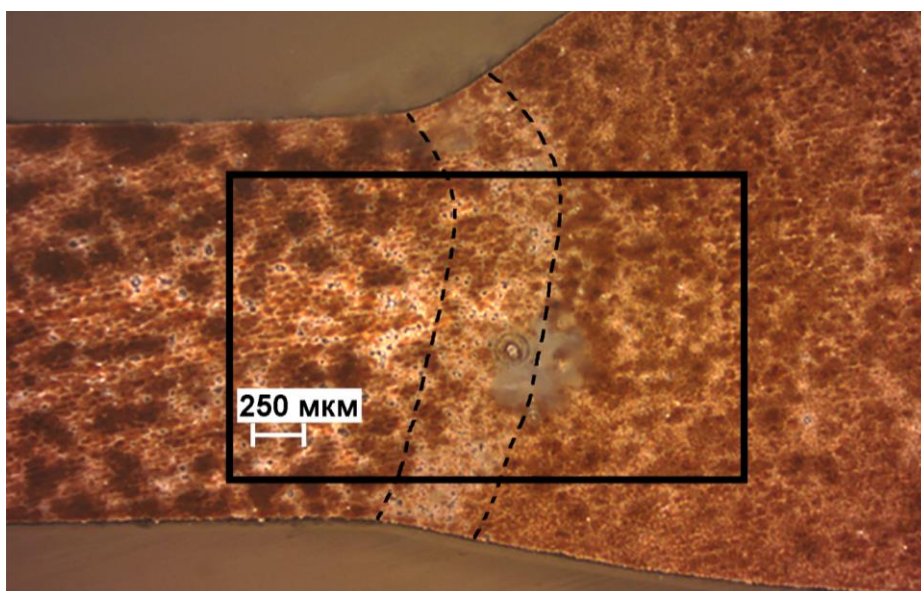


Рисунок 6.20 – Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-измерений (после 98 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва образца – пунктирными линиями. Образование питтинга произошло на границе сварного шва

### **6.2.2 Изучение процесса локальной коррозии на образце 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 2.6.2, методом окунания образца в суспензию УПТФЭ. Термическая обработка образца с композиционным слоем после процесса нанесения покрытия продолжалась 15 мин при температуре 350 °С. В работе проведена однократная обработка образца полимером.

Известно, что микроструктура алюминиевых сплавов и их механические свойства могут изменяться при повышенных температурах. С учетом данного фактора в настоящем разделе методами SVET и SIET была доказана целесообразность использования полимеров, вводимых в поры ПЭО-покрытия при термообработке, для повышения защитных свойств покрытий на сварном соединении сплава 1579.

Локальными сканирующими электрохимическими методами 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. На рисунке 6.21 представлена фотография исследуемого участка сварного соединения образца с композиционным покрытием.

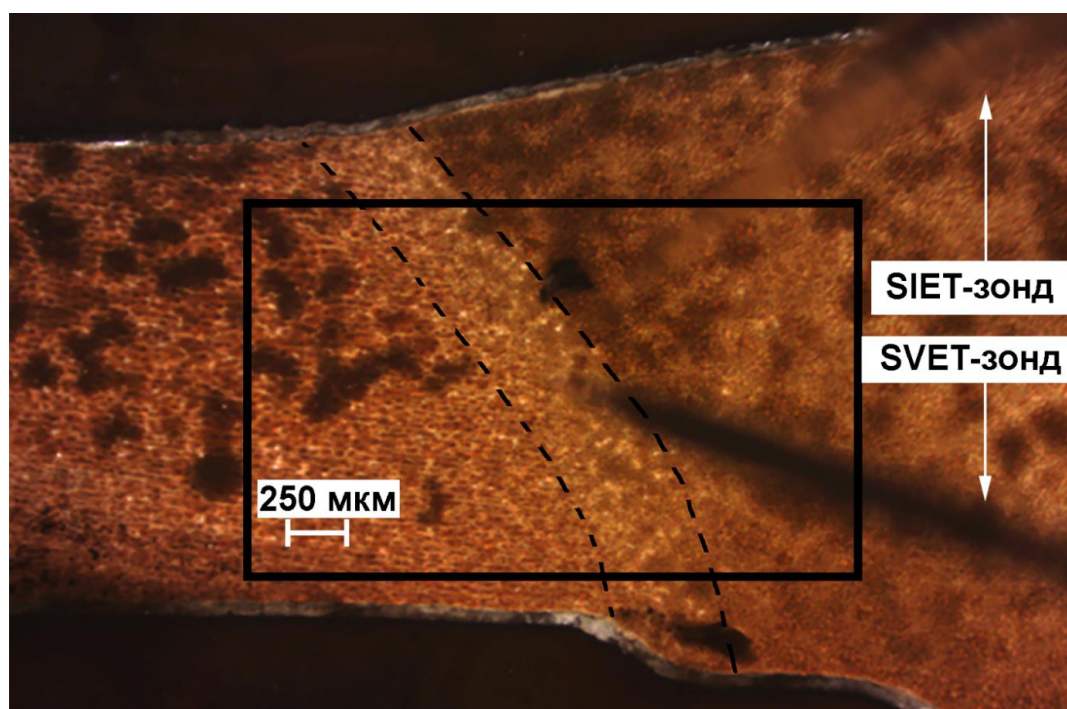


Рисунок 6.21 – Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после проведения SVET/SIET-измерений (после 500 ч выдержки образца). Исследуемая область отмечена рамкой, а границы сварного шва образца – пунктирными линиями

Методами SVET и SIET зафиксирована низкая электрохимическая активность на микроуровне на поверхности исследуемого образца. В ходе эксперимента не было зарегистрировано питтингообразования, разрушения покрытия и других серьезных изменений. Чтобы продемонстрировать существенное улучшение защитных свойств алюминиевого сплава с композиционным поверхностным слоем по сравнению с образцом с ПЭО-покрытием (рисунок 6.18) и без покрытия (рисунки 6.8 и 6.11), представлены SVET/SIET-карты после 500 ч выдержки (рисунок 6.22). За этот период коррозионная активность образца, обработанного полимером, существенно не изменилась. Через 500 ч выдержки зона сварного шва являлась катодной (рисунок 6.22), как и после формирования ПЭО-покрытия на поверхности образца (рисунки 6.17 и 6.18).  $\Delta i_{max}$  и  $\Delta pH$  составляли 11 мкА/см<sup>2</sup> и 0,12 (рисунок 6.22) соответственно, что ниже в сравнении с образцом с ПЭО-покрытием до формирования питтинга (18 мкА/см<sup>2</sup> и 0,18) (рисунок 6.18а). 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) (рисунок 6.22) связаны с низкими скоростями реакций (4.3, 5.1, 6.1–6.4), что свидетельствует о высоких защитных свойствах композиционного покрытия. Причина формирования катодной зоны на границе сварного шва (рисунок 6.22) 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 (рисунок 6.22), 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.



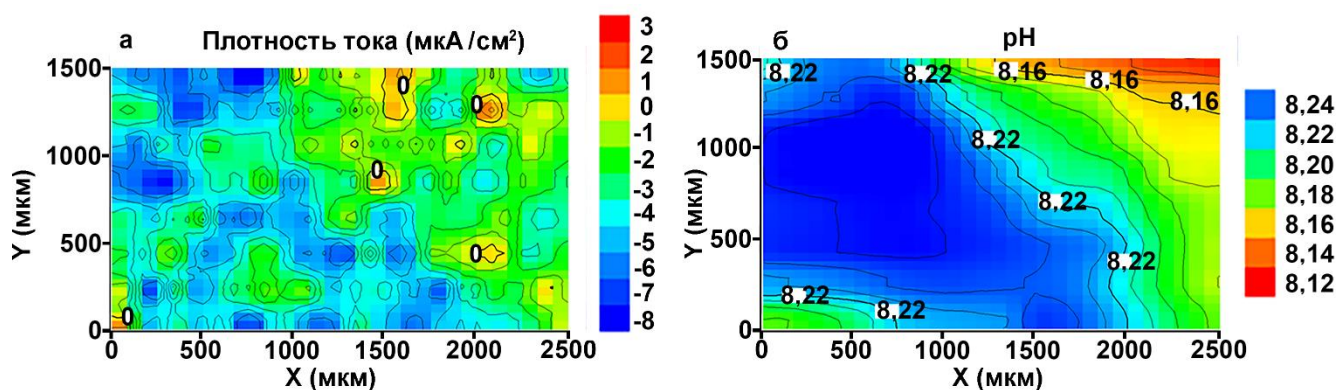


Рисунок 6.22 – Карты распределения локальных плотности тока – SVET (а) и pH – SIET (б) на поверхности сварного соединения образца из алюминиевого сплава 1579 с композиционным полимерсодержащим покрытием после 500 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl. Область сварного соединения является катодной зоной

### 6.2.3 Анализ коррозионных свойств образцов из сплава 1579 на основе данных, полученных локальными электрохимическими методами

Для оценки развития коррозионного процесса в данной работе использованы расчет суммы общих анодных и катодных токов и анализ зависимости этих показателей от времени выдержки образца в коррозионной среде [134,288]. Динамика суммы общих токов для трех образцов из алюминиевого сплава (без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием) представлена на рисунке 6.23. Коррозионное поведение образца без покрытия описано в разделе 6.1.2.

Для всех образцов было зарегистрировано увеличение коррозионной активности во время выдержки их в 0,5 М растворе NaCl. Двукратное снижение активности зафиксировано для образца с ПЭО-слоем (средняя кривая) в течение всего времени выдержки. Через 87 ч общие токи начали увеличиваться с 0,18 до 0,29 мкА из-за процесса питтингообразования, который был описан ранее (рисунок 6.19). Образец с композиционным полимерсодержащим покрытием (нижняя кривая) обладает наименьшей коррозионной активностью: максимальное значение суммы общих токов (суммы модулей общего анодного и катодного токов) – 0,15 мкА после 500 ч выдержки образца.

Для сравнения распределения pH для трех образцов из алюминиевого сплава на рисунке 6.24 приведены графики максимального и минимального значений pH, а также максимальной разницы pH ( $\Delta\text{pH}$ ) между значениями в анодной и катодной областях как

функции от времени. Изменение этих параметров для образца без покрытия описано в разделе 6.1.2 и представлено здесь только для сравнения.

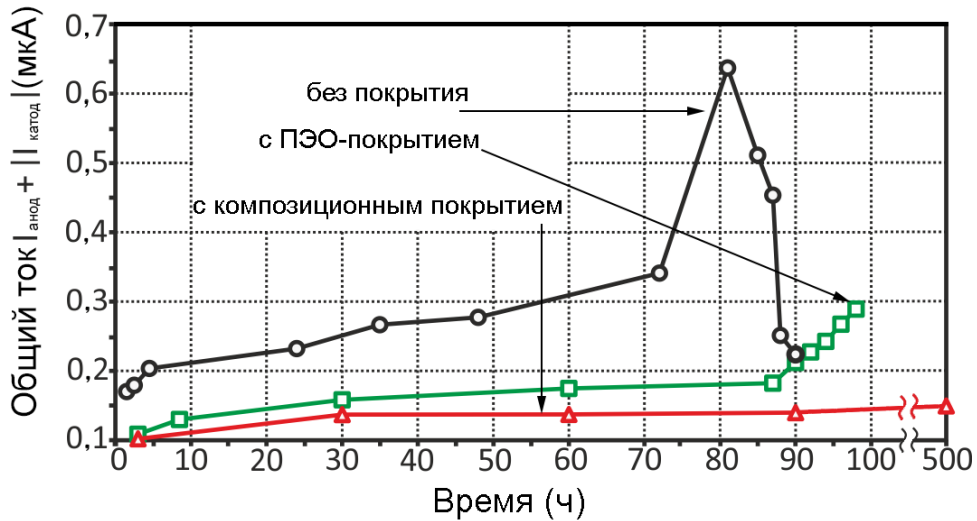


Рисунок 6.23 – Изменение суммы общих катодных и анодных токов для трех образцов из алюминиевого сплава (без покрытия, с ПЭО-слоем, с композиционным полимерсодержащим покрытием)

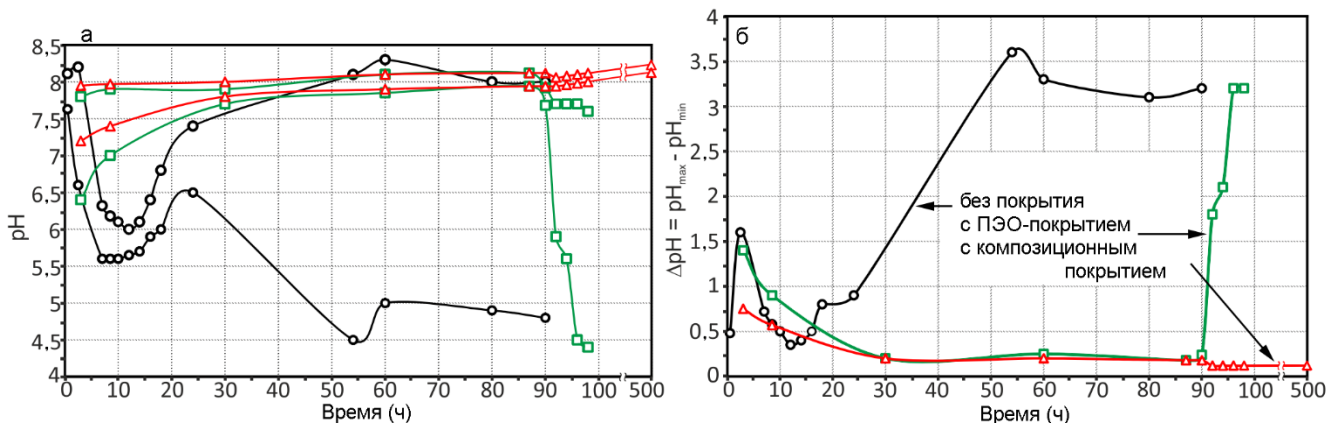


Рисунок 6.24 – Изменение максимального и минимального pH (а) и ΔpH (б) во времени для образцов из сплава 1579 без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием

Максимальная коррозионная активность наблюдается для образца без покрытия, о чем свидетельствует интенсивное изменение значений локального pH в диапазоне 4,5–8,3. Для образца с ПЭО-слоем максимальные и минимальные значения pH увеличились (до 7,9 и 7,0 соответственно) в течение 30 ч. До 90 ч они практически не изменялись, а затем, после образования питтинга, снизились до 7,7 и 4,4 соответственно (рисунок 6.24а). Для образца с композиционным покрытием максимальные и минимальные

значения рН (8,24 и 8,12 соответственно) находятся в щелочном диапазоне и незначительно увеличиваются со временем (рисунок 6.24а).

Параметр  $\Delta\text{pH}$  служит показателем стабильности измеренного рН. Разница между максимальным и минимальным значениями рН в каждый момент времени (рисунок 6.24б) 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:  $\Delta\text{pH} = 0,24$  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.

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

#### **6.2.4 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 (рН 7,1) при комнатной температуре с помощью электрохимической системы 12558WB. Для электрохимических измерений использовали образцы (пластины) из алюминиевого сплава размером  $20 \times 50 \times 1$  мм (рисунок 6.25). Насыщенный каломельный электрод (НКЭ) служил электродом сравнения. Перед началом электрохимических измерений образцы погружали в 0,5 М раствор NaCl на 120 мин для достижения равновесного состояния и стабилизации электродного потенциала. Управление экспериментом осуществлялось с помощью программного обеспечения CorrWare/Zplot.

Изменение электродного потенциала 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 рисунке 6.26. Для образца без покрытия и с ПЭО-слоем наблюдаются близкие значения электродного потенциала: незначительное повышение происходит в результате формирования оксидного слоя. 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 улучшение защитных свойств данного слоя. Анализ изменения ОСР в течение 24 ч фиксирует стабильные значения потенциала рабочего электрода, что является 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.

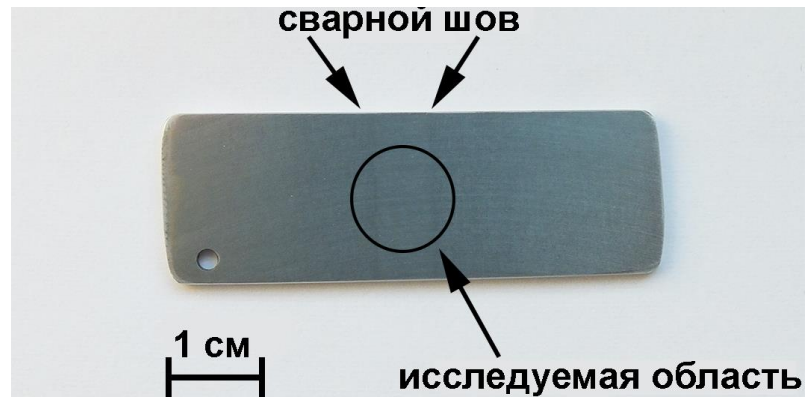


Рисунок 6.25 – Фотография пластины из алюминиевого сплава 1579 со сварным швом, изготовленной для электрохимических испытаний. Исследуемая область отмечена окружностью

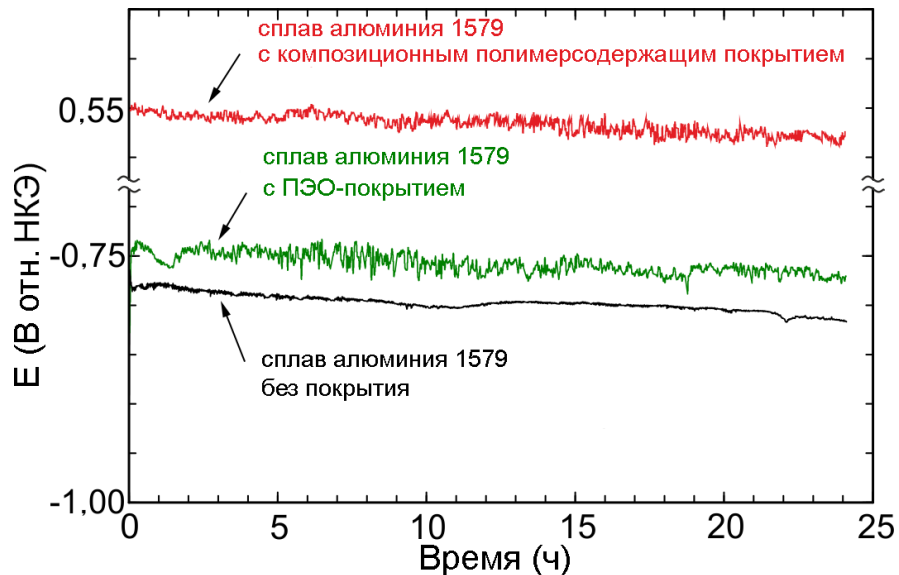


Рисунок 6.26 – Изменение электродного потенциала в течение 24 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием

На рисунке 6.27 представлены поляризационные кривые для образцов без покрытия, с ПЭО-слоем и с полимерсодержащим покрытием. 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 (2.1) [87,330,331]. При описании экспериментальных данных значение хи-квадрата ( $\chi^2$ ) не превышало 0,1, что говорит о неидеальной поверхности образца. Значение  $I_C$  для полимерсодержащего покрытия было равно  $28 \text{ пА/см}^2$ , что на 4 порядка ниже, чем для образца без покрытия ( $1,4 \text{ мкА/см}^2$ ), и на 2 порядка ниже, чем для ПЭО-слоя ( $10 \text{ нА/см}^2$ ) (таблица 6.1).

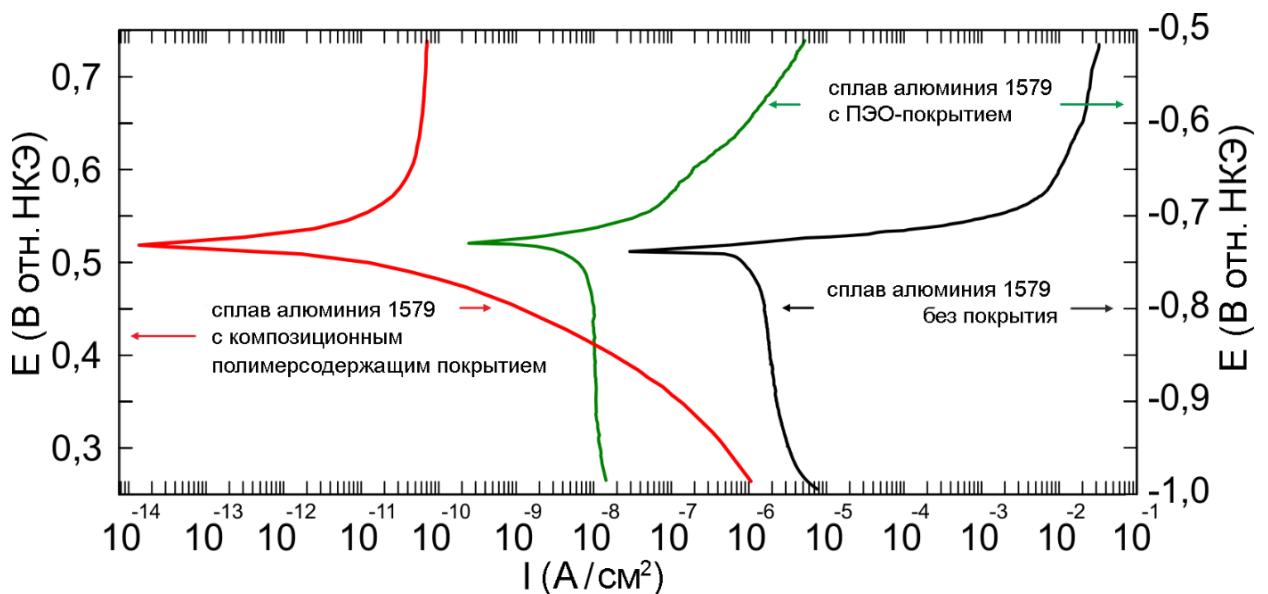


Рисунок 6.27 – Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием, полученные в 0,5 М растворе NaCl

Экспериментальные данные, представленные в таблице 6.1, подтверждают SVET/SIET-результаты, свидетельствующие об улучшении защитных свойств для 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 (таблица 6.1; рисунок 6.27).

Перед снятием импедансного спектра образец выдерживали в электролите 2 ч (рисунок 6.28) 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.

Таблица 6.1 – Основные электрохимические параметры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной поверхностной обработкой. Данные получены методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии

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

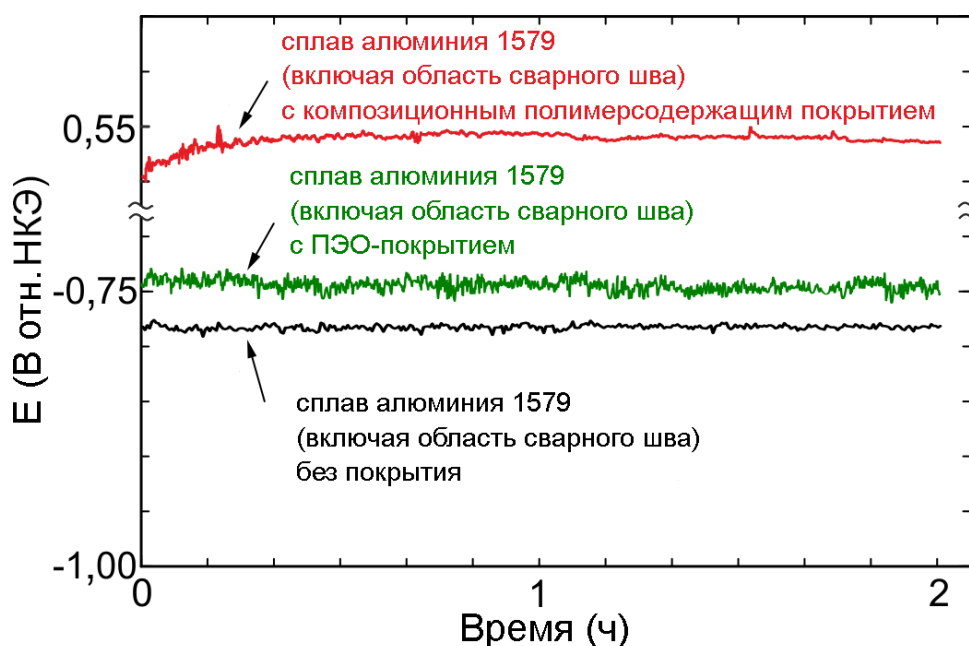


Рисунок 6.28 – Изменение электродного потенциала в течение 2 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием

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 рисунке 6.29

данные содержат экспериментальные результаты и теоретические кривые, которые моделируют записанные импедансные спектры с использованием эквивалентных электрических схем (рисунок 4.5). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов, изготовленных из алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного соединения) с различной обработкой

Образец	$CPE_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , 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	–	–	–	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,95	$4,3 \cdot 10^3$
С ПЭО-покрытием	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0,76	$2,7 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	0,85	$2,7 \cdot 10^5$
С композиционным полимерсодержащим покрытием	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0,97	$7,9 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,87	$6,8 \cdot 10^8$

Анализ зависимости модуля импеданса от частоты (рисунок 6.29) 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  $93 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ , что более чем на 2 порядка выше, чем для базового ПЭО-слоя ( $240 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ), и на 4 порядка выше, чем для образца без покрытия ( $1,3 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ) (таблица 6.1). Для образца без покрытия наблюдается снижение значения модуля импеданса в низкочастотном диапазоне от 1 до 0,1 Гц. Этот эффект обусловлен электрохимической реакцией растворения алюминиевого сплава с частичным разрушением его поверхностных слоев. Значения модуля импеданса для образцов с композиционным слоем и с ПЭО-покрытием увеличивались на протяжении всего частотного диапазона, что свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости и более высоких защитных свойствах слоев по сравнению с алюминиевым сплавом без покрытия.

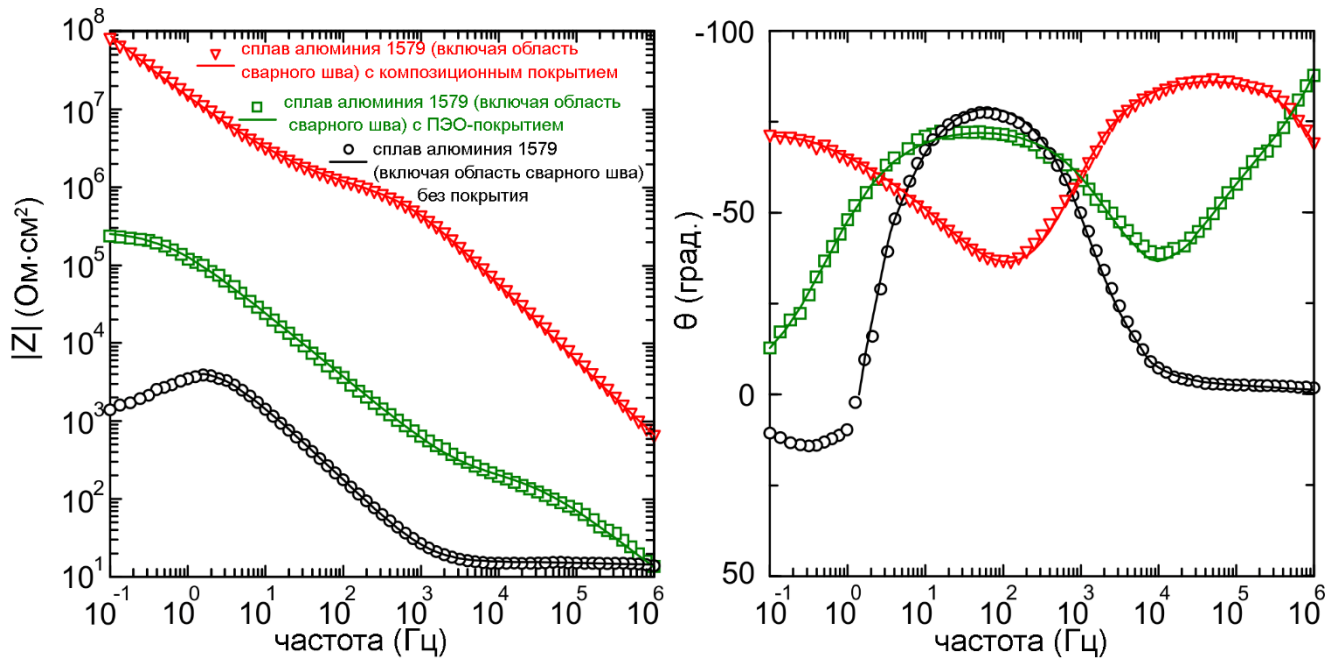


Рисунок 6.29 – Импедансные спектры для образцов из алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием, полученные в 0,5 М растворе NaCl. Графики зависимости модуля импеданса ( $|Z|$ ) и фазового угла ( $\theta$ ) от частоты (диаграммы Боде)

Зависимость фазового угла ( $\theta$ ) от частоты (рисунок 6.29) показывает изменения морфологических свойств, состава, а также неоднородности образца после формирования ПЭО-слоя и 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 (рисунок 4.5а) [24]. Причина использования элемента  $CPE$  в данных эквивалентных электрических схемах 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 [299,311,373,377,505].

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 беспористый подслой и имеет максимум фазового угла при  $-75^\circ$ . Для моделирования импедансных 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 (рисунок 4.5б). 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 [87,331]. 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 (таблица 6.2), подтверждают PDP-измерения (таблица 6.1). Геометрическая толщина и толщина беспористого слоя композиционного покрытия увеличились по сравнению с данными параметрами для ПЭО-покрытия вследствие заполнения пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Этот результат подтверждается уменьшением значения параметра  $Q$  ( $CPE_1$  и  $CPE_2$ ) (таблица 6.2) для полимерсодержащего покрытия. В результате обработки полимером базового ПЭО-покрытия диаметр входного отверстия канала пор, а также количество микродефектов на поверхности покрытия уменьшились. Значение параметра  $R_1$ , сопротивления электролита в порах, увеличилось, что подтверждает отмеченный выше процесс сужения пор для композиционного слоя. Проникновение УПТФЭ в поры ПЭО-покрытия было установлено [24] и доказано в разделах 3.4, 5.3.5, 5.4.3 данной диссертационной работы. Уровень неоднородности

поверхностных слоев на образцах из алюминиевого сплава был представлен параметром  $n$  в таблице 6.2. Чем ближе значение  $n$  к 1, тем более однородной является поверхность. Значение сопротивления беспористого слоя ( $R_2$ ) также увеличивалось с изменением поверхностной обработки материала от образца без покрытия к образцам с ПЭО-слоем и далее с композиционным покрытием (таблица 6.2). 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 (таблица 6.2), 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 ( $270 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ).

Анализ экспериментальных результатов подтверждает значительное повышение защитных свойств образца из алюминиевого сплава со сварным соединением за счет образования ПЭО-слоя. Покрытие, полученное методом ПЭО в тартратно-фторидном электролите на поверхности алюминиевого сплава, предотвращает интенсивное коррозионное разрушение материала в течение всего периода эксперимента. Максимальная разница плотности тока между анодной и катодной областями, согласно SVET-измерениям, для образца с ПЭО-слоем уменьшилась более чем на порядок по сравнению с образцом без покрытия – с 400 до 18 мкА/см<sup>2</sup>. Зона сварного соединения, в большей степени подверженная коррозии при контакте с агрессивной средой, стала катодной зоной за счет образования ПЭО-слоя, препятствующего коррозионному разрушению исследуемого материала.

Для дальнейшего повышения устойчивости алюминиевого сплава в коррозионной среде и снижения электрохимической активности границы раздела сварного шва, покрытие, полученное методом ПЭО, может быть модифицировано посредством обработки его полимером (УПТФЭ). Полимерсодержащее покрытие обеспечивает алюминиевому сплаву надежную защиту от коррозии. По данным SVET/SIET-измерений, однократная УПТФЭ-обработка позволяет значительно (более чем в 5,5 раз) улучшить защитные свойства алюминиевого сплава 1579 с ПЭО-покрытием.

Таким образом, традиционными электрохимическими методами (OCP, EIS и PDP) установлен высокий уровень защиты образцов с использованием покрытий, сформированных на базе метода ПЭО. Увеличение значений модуля импеданса на низкой частоте и снижение плотности тока коррозии для образца из алюминиевого сплава со сварным соединением свидетельствует об уменьшении интенсивности процесса коррозии в хлоридсодержащих средах на 2 порядка за счет образования ПЭО-слоя ( $240 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  и  $10 \text{ нА/см}^2$  соответственно) и на 4 порядка за счет образования композиционного полимерсодержащего покрытия ( $93 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$  и  $28 \text{ пА/см}^2$ ) по сравнению с необработанным материалом (таблица 6.1).

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

SVET- и SIET-измерения в сочетании с традиционными электрохимическими методами OCP, EIS и PDP позволили получить 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.

### **6.3 Влияние микроструктуры сварного шва 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 6.1 и 6.2 с помощью локальных электрохимических методов было показано, что граница сварного шва сплава Al 1579 является областью, где инициируется процесс коррозии.

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.

Коррозионную активность зоны сварного шва исследовали с использованием современных информативных методов идентификации локальной коррозии (технологии сканирующего ионоселективного электрода – SIET и технологии сканирующего вибрирующего электрода – SVET). 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 6.2 было установлено, что покрытие, формируемое ПЭО, повышает стойкость сварного материала в агрессивной среде и ингибирует процесс коррозии. В данной части диссертации технологии SVET/SIET были использованы для прецизионного установления влияния микроструктуры сварного соединения на гетерогенность и защитные свойства формируемых покрытий [506,507].

### **6.3.1 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 разделах 2.1, 2.3, 2.4.

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 рисунке 6.30.

Результат исследования микроструктуры сварного соединения показан на рисунке 6.31. Зона сварного шва была исследована с помощью инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT.

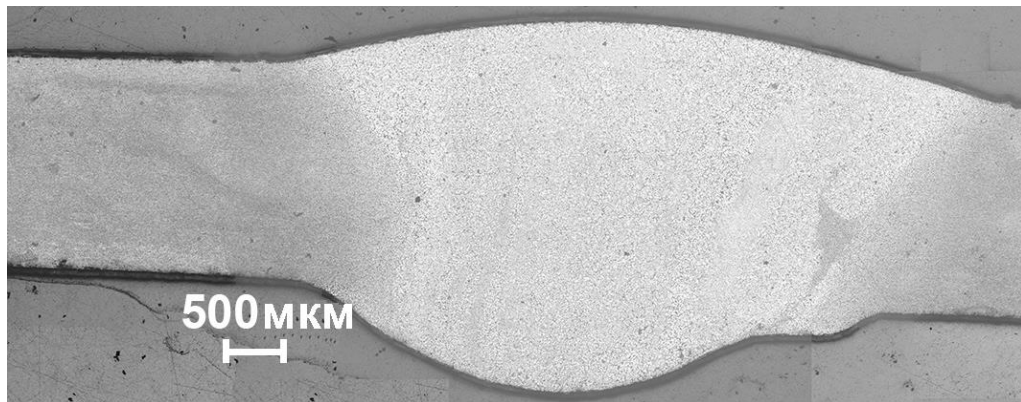


Рисунок 6.30 – Изображение поперечного сечения сварного соединения алюминиевого сплава

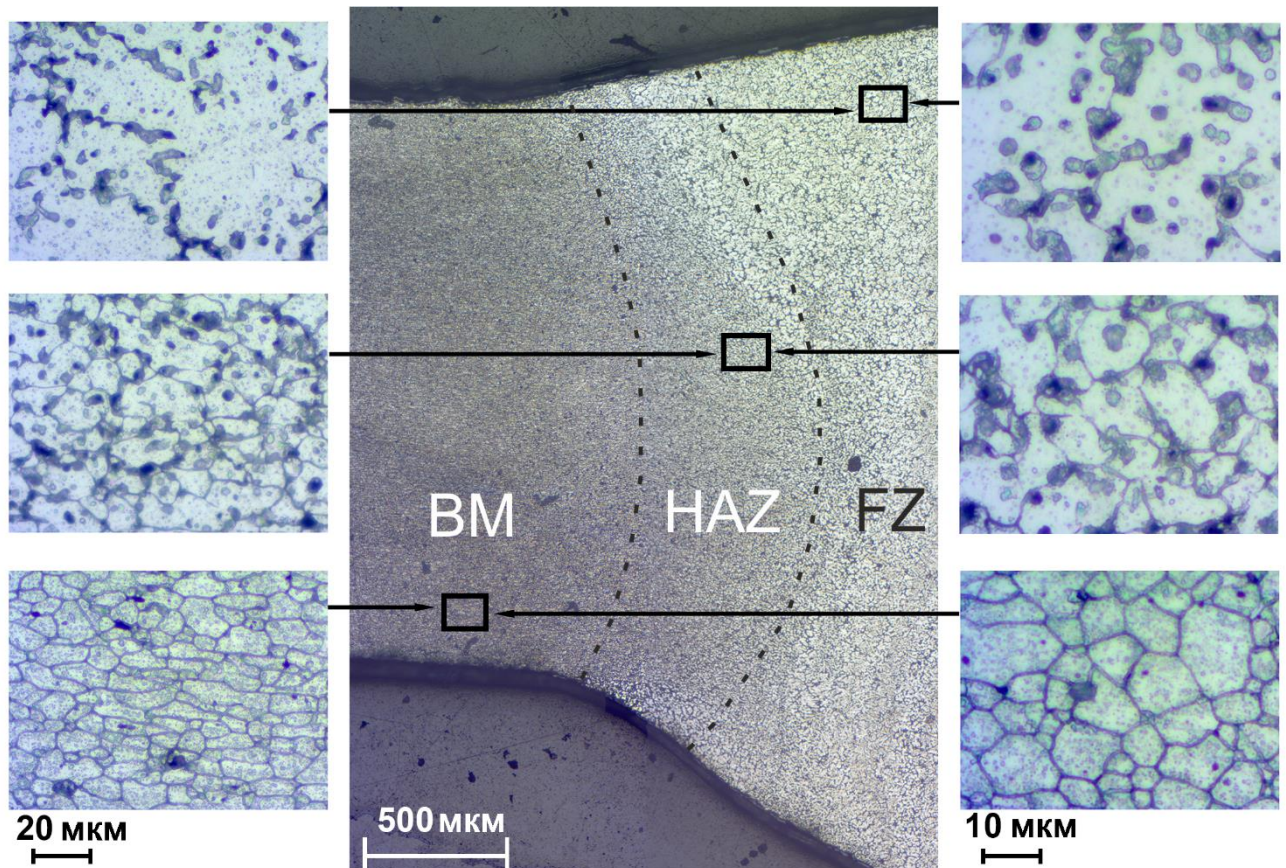


Рисунок 6.31 – Микроструктура сварного соединения, полученного методом TIG, алюминиевого сплава. Слева и справа представлены области при разном увеличении.

Снизу вверх: BM (основной металл), HAZ (зона термического влияния)  
и FZ (зона плавления)

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

Зона BM характеризуется небольшими удлинёнными 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, и его среднее значение составляет ( $21 \pm 5$ ) 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 рисунке 6.31. Результаты показали, что BM и FZ имеют более низкую долю вторичных фаз (26 и 28 % соответственно) по сравнению с HAZ (38 %). Этот результат предопределяет гетерогенный характер развития коррозии материала.

Для изучения микроструктуры образца и фазового состава применяли сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом (СЭМ–ЭДС) с использованием Zeiss EVO 40 (рисунок 6.32). Результаты анализа СЭМ-изображений BM (рисунок 6.32а), HAZ (рисунок 6.32б) и FZ (рисунок 6.32в) соответствуют данным оптических изображений (рисунок 6.31). На основании установленной в зоне термического влияния наибольшей объемной доли вторичных фаз и результатов предыдущих исследований [151,152] было сделано предположение о более высокой коррозионной активности HAZ по сравнению с BM и FZ.

Для изучения химического состава зерен и фаз был выполнен СЭМ–ЭДС анализ (рисунок 6.33). Результаты показали, что сварное соединение алюминиевого сплава содержит зерна матрицы алюминия, состоящие из Al и Mg. В зоне HAZ обнаружены

различные вторичные фазы и интерметаллические соединения. Эти вторичные фазы состояли из Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al.

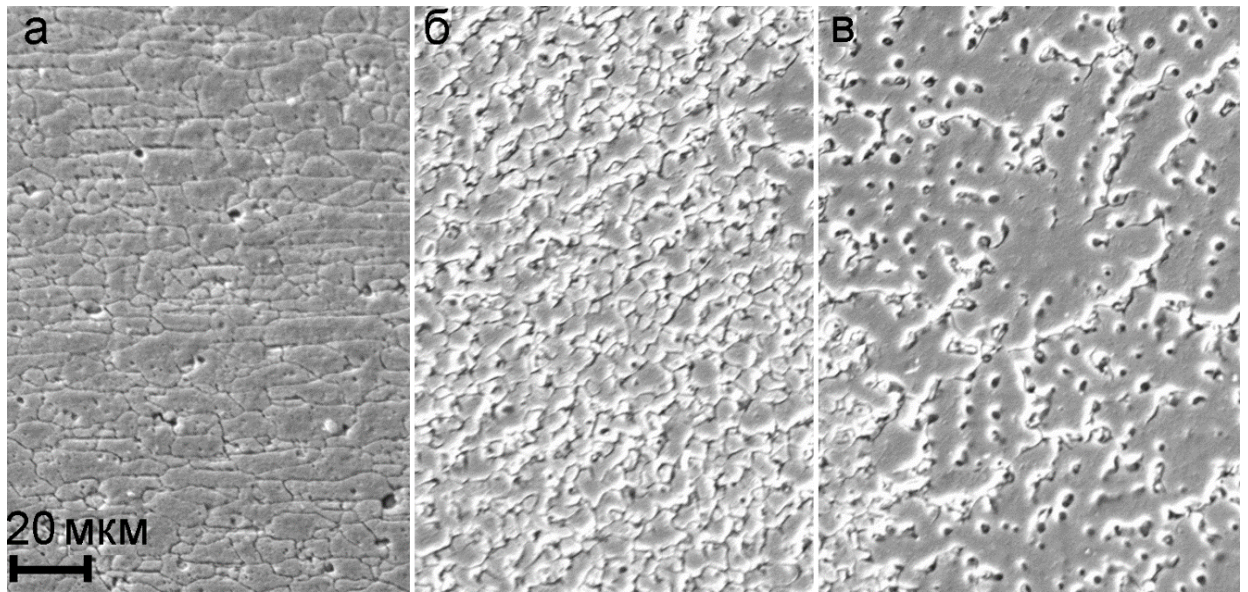


Рисунок 6.32 – СЭМ-изображения зон ВМ (а), HAZ (б) и FZ (в) сварного шва сплава алюминия 1579

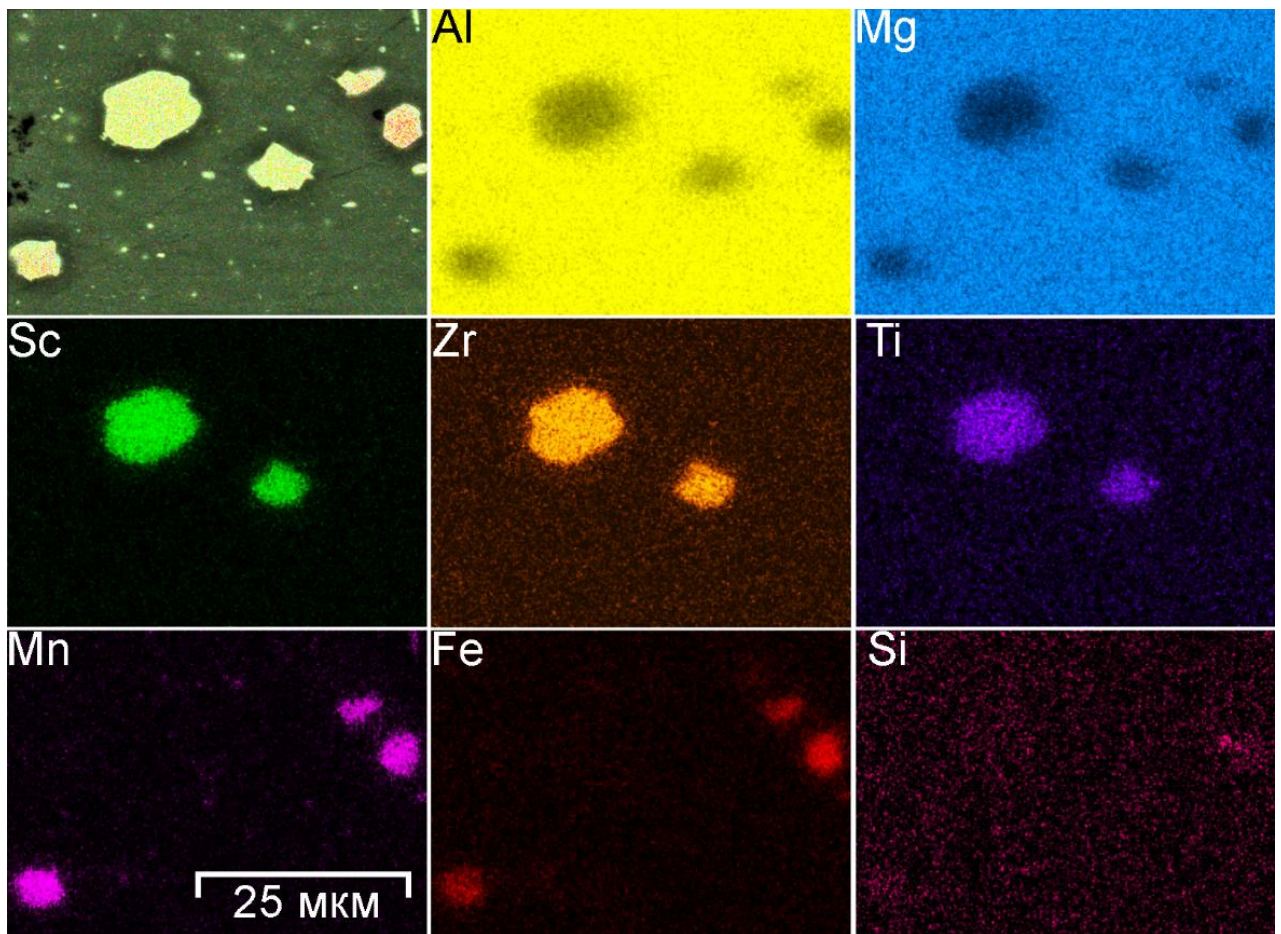


Рисунок 6.33 – Распределение элементов в зоне HAZ. Обнаружено присутствие фаз систем Al–Sc–Zr–Ti и Mn–Fe–Al

Скандий является эффективным модификатором структуры материала и ингибитором процесса рекристаллизации алюминиевых сплавов [508]. Такие свойства Sc, находящегося в составе деформируемых сплавов системы Al–Mg, 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 с 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 [508–511]. Уменьшение размера зерна приводит к снижению скорости коррозии образцов из алюминия [512]. В работе [513] 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 промышленных алюминиевых сплавах, обладают схожим со Sc свойством антирекристаллизации, что обеспечивает образование субзеренной структуры алюминиевого сплава и способствует более полному отделению основных упрочняющих фаз [511,514,515].

Сплав 1579 относится к системе Al–Mg–Sc, и в материале могут образовываться такие Sc-содержащие фазы, как  $Al_3Sc$  [510],  $Al_3(ScZr)$  [508,516] и  $Al_3(ScTi)$  [517] (рисунок 6.33). Железо (Fe) в составе сплава 1579 присутствует в виде примеси. Марганец является легирующим элементом, который связывает Fe в такие фазы, как  $(MnFe)Al_6$  [518,519] или  $(MnFe)_3SiAl_{12}$  [520]. Формирование этих фаз было подтверждено с помощью СЭМ–ЭДС анализа (рисунки 6.33–6.36). Данные ЭДС (рисунок 6.34) показывают, что такие элементы, как Ni, могут замещать Mn, и в результате может образоваться фаза  $Al_6(NiMnFe)$ . Такая фаза обычно образуется в процессе затвердевания сплава [520].



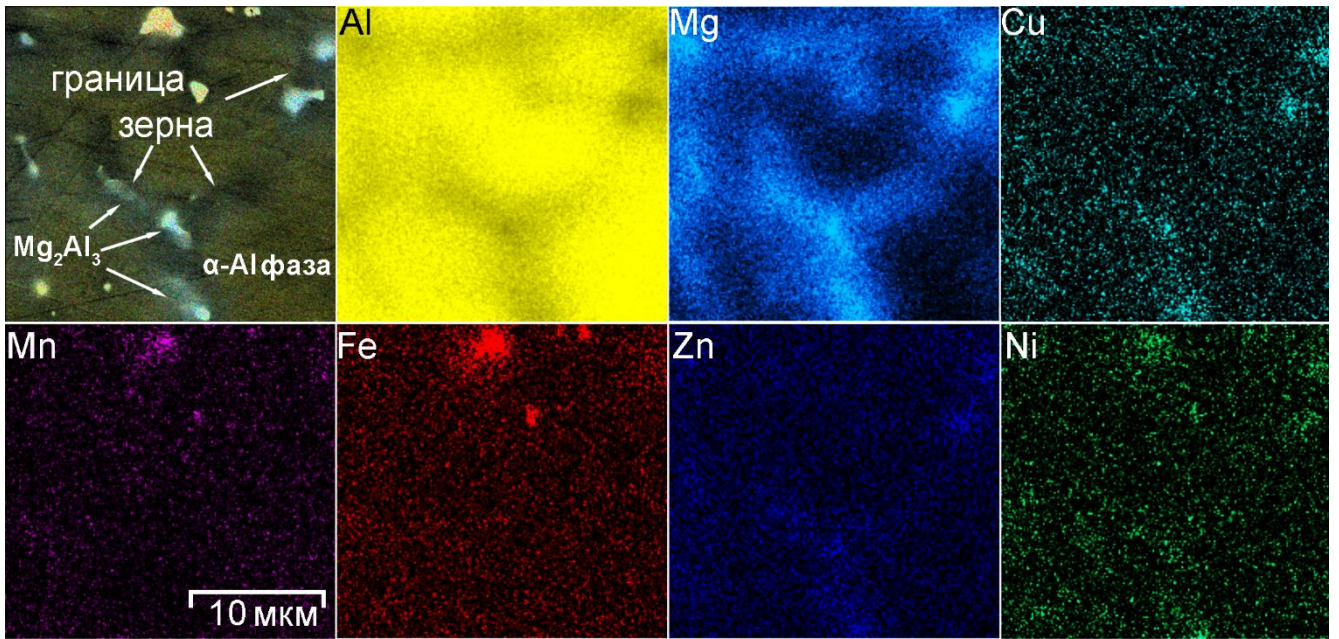


Рисунок 6.34 – СЭМ–ЭДС-исследование границы зерна в зоне HAZ. Обнаружено присутствие фаз систем Mn–Fe–Al и Mg–Al

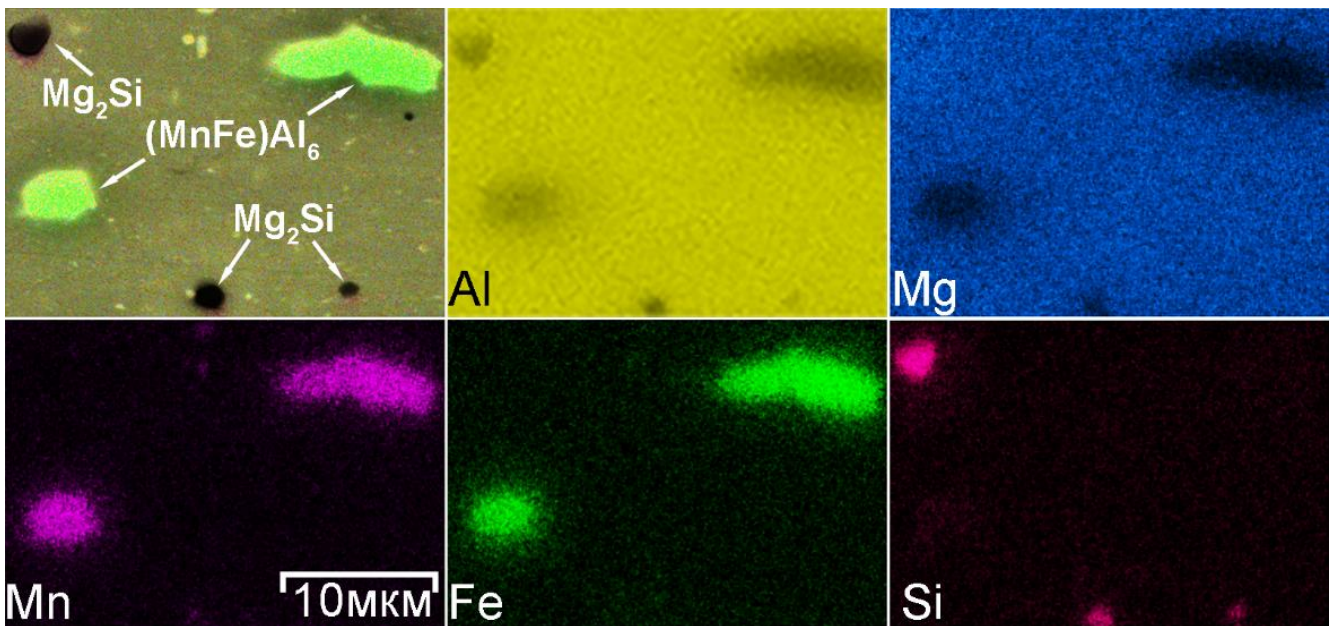


Рисунок 6.35 – Распределение элементов в зоне HAZ. Обнаружено наличие фаз систем Mn–Fe–Al и Mg–Si

СЭМ–ЭДС-анализ зерна сплава в зоне HAZ показал более высокую концентрацию магния вблизи границы зерна по сравнению с объемной алюминиевой матрицей (рисунок 6.34). 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) [521]. Это связано с тем, что равновесная растворимость магния в алюминии составляет около 2 % в условиях окружающей среды [522]. Спектр 3

на рисунке 6.36 (записанный с помощью Hitachi S5500) указывает на то, что зерна  $\alpha$ -фазы в сплаве 1579 состоят из Al и Mg, 95 ат. % и 5 ат. % соответственно. На рисунке 6.34 также показано возможное присутствие таких фаз, как  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_3$  ( $T$ -фаза) [523,524],  $\text{AlNi}_3$  [525],  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta$  фаза) [526] и  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ( $S$ -фаза) [526].

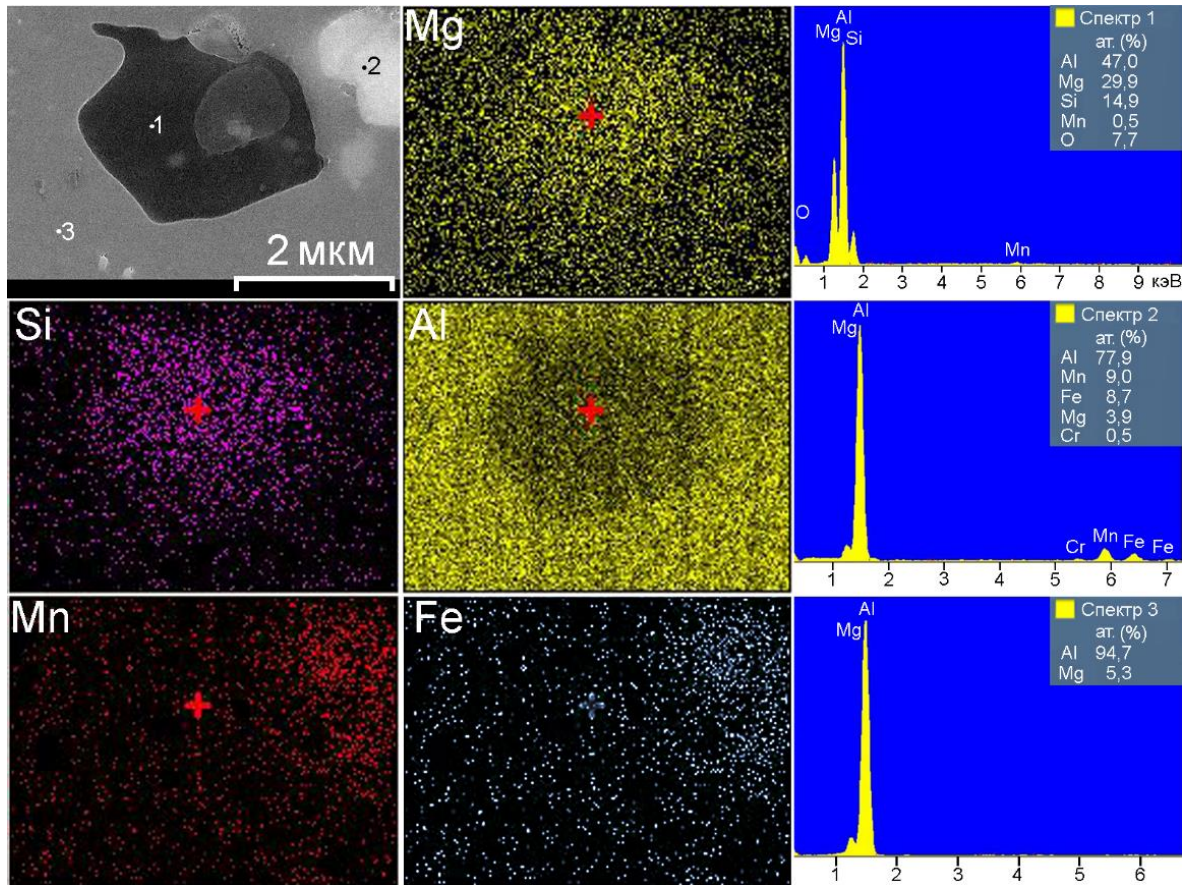


Рисунок 6.36 – СЭМ-изображение (а) и результаты ЭДС-анализа вторичных фаз в зоне HAZ.

Обнаружено наличие фаз систем Mn–Fe–Al и Mg–Si

Сплав 1579 в качестве легирующего элемента содержит также кремний, что положительно влияет на процесс сварки и пайки материала. Образование в структуре материала частиц  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $\beta$ -фаза) [520,526–528] делает кремнийсодержащие алюминиевые сплавы термически упрочняемыми. Наличие этих фаз в большом количестве было зарегистрировано с помощью СЭМ–ЭДС-анализа (рисунки 6.35, 6.36). Частицы  $\text{Mg}_2\text{Si}$  были частично вытравлены раствором, который содержал плавиковую кислоту, и на рисунке 6.31 они выглядят как черные пятна. Детальный анализ темной области (рисунок 6.36, спектр 1) показал, что она состоит из Mg и Si в атомном соотношении 2/1.

Согласно результатам, представленным на рисунке 6.31, концентрация темных зон увеличилась при переходе с ВМ на HAZ и уменьшилась 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.

Исходя из таблицы 6.3 [526], потенциал коррозии у  $Mg_2Si$  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 рисунка 6.36 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.

Таблица 6.3 – Потенциал коррозии (мВ отн. НКЭ) чистого алюминия и вторичных фаз алюминиевого сплава в 0,6 М растворе NaCl [526]

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

Таким образом, высокая коррозионная активность зоны HAZ объясняется образованием на границах рекристаллизованных зерен насыщенных железом вторичных фаз, например  $(MnFe)Al_6$  (рисунки 6.34–6.36), которые наряду с фазами  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Al_3$  являются причиной возникновения микрогальванической коррозии материала в этих зонах.

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

С целью инициирования процесса коррозии образец выдерживали в 3 % растворе NaCl в течение 1,5 ч. Было установлено, что коррозия материала начинается в зоне HAZ после 30 мин выдержки образца и начинает распространяться вдоль границы сварного шва (рисунок 6.37). 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 (рисунки 6.38, 6.39). СЭМ-изображения (рисунок 6.38) отражают результат деградации различных участков зоны HAZ. На рисунке 6.38а представлено коррозионное разрушение, реализуемое на границе зерен, а на рисунке 6.38б – растворение  $\alpha$ -алюминиевой матрицы и вторичных анодных фаз вокруг катодных. 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 (рисунок 6.39). 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, представлено в таблице 6.4. Наиболее распространенными фазами в зоне термического влияния являются  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $(\text{MnFe})\text{Al}_6$  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.



Рисунок 6.37 – Оптическое изображение образца после 1,5 ч выдержки в 3 % растворе NaCl.

Процесс инициации коррозии был обнаружен в зоне HAZ

Рентгеновский дифрактометр D8 Advance использовали для установления фазового состава сварного шва. Поскольку область сварки была узкой, зоны, прилегающие к сварному шву, перед проведением рентгенофазового анализа были удалены. РФА подтвердил наличие фаз, представленных в таблице 6.4, в зоне сварного соединения алюминиевого сплава.

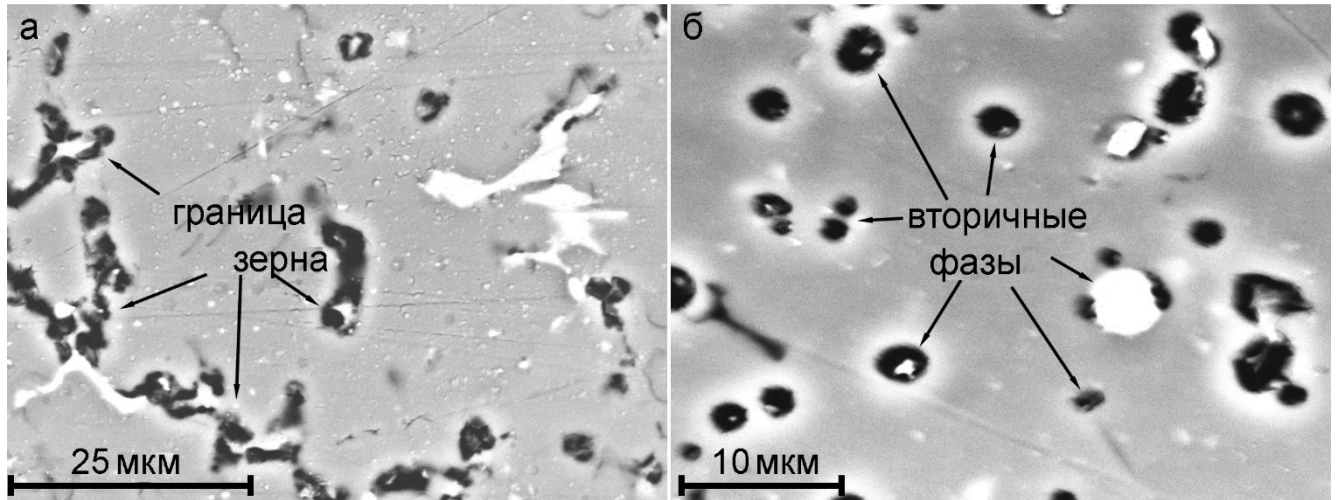


Рисунок 6.38 – СЭМ-изображения коррозионной деградации зоны HAZ, реализованной на границе зерен (а) и вокруг катодных фаз (б)

Полученные результаты близки к данным [286,287], 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 [278] 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 [292] интенсивное коррозионное разрушение наблюдалось в зоне термического влияния сварного соединения (полученного методом TIG) сплава AA2014. В работе [295] было обнаружено 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 [494] установлена гальваническая коррозия, проходящая в сварных соединениях сплава Al–Zn–Mg, при которой зона HAZ играла роль анода, а FZ служила катодом. Данные результаты показывают, что зона HAZ в сварных соединениях является активной коррозионной областью.

Таблица 6.4 – 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	$16 \pm 3$	$3 \pm 1$	$2 \pm 1$	$6 \pm 3$	$9 \pm 2$
Содержание элементов согласно ЭДС-анализу, ат. %					
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	–	–	–	0,5	–
Zn	–	1,4	–	–	–
Cu	–	0,5	–	–	–
O	–	–	7,7	–	–

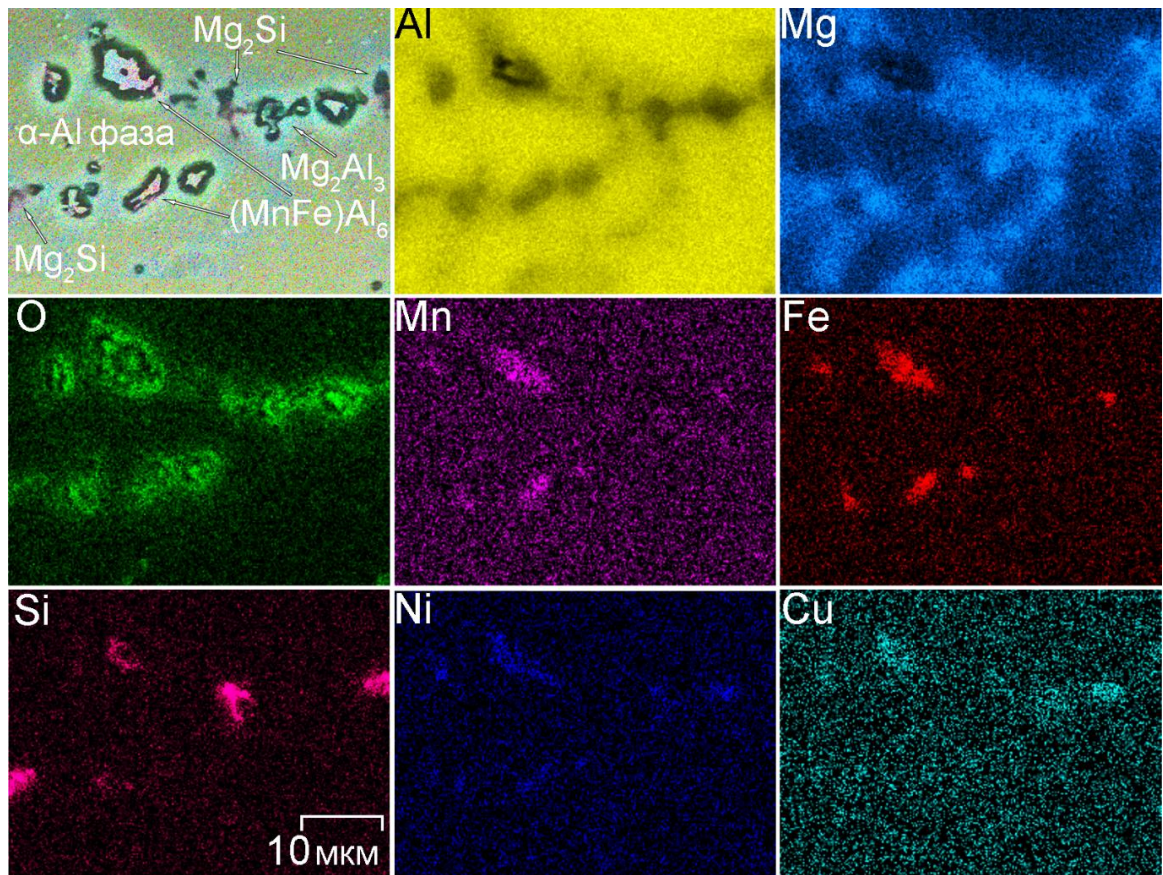


Рисунок 6.39 – Результаты СЭМ и ЭДС анализа коррозионно-активной области в HAZ после 1,5 ч выдержки в 3 % растворе NaCl

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 с помощью динамического ультрамикротвердомера DUN-W201 на основании данных нагрузочно-разгрузочных кривых. На рисунке 6.40 приведено распределение универсальной микротвердости (по Мартенсу),  $H_M$ , и твердости по восстановленному отпечатку (Indentation Hardness),  $H_{IT}$ , вдоль зон сварного шва BM, HAZ и FZ. Средние значения  $H_M$  и  $H_{IT}$  для зон BM, HAZ и FZ были равны 895 и 1100 МПа, 930 и 1170 МПа, 810 и 990 МПа соответственно. Следует отметить, что более высокие значения  $H_{IT}$  по сравнению с  $H_M$  связаны с упругой деформацией материала при приложенной нагрузке. Более высокие значения микротвердости зоны HAZ по сравнению со значениями для BM и FZ обусловлены высоким содержанием твердых интерметаллических соединений  $Mg_2Si$  и  $(MnFe)Al_6$  [529,530], что подтверждено результатами СЭМ и ЭДС анализа. Более высокая концентрация твердых вторичных фаз в зоне HAZ по сравнению с BM показана на рисунке 6.41б. Присутствие интерметаллидов в зоне индентирования и в соседней области выявляет причину более высоких значений микротвердости в HAZ.

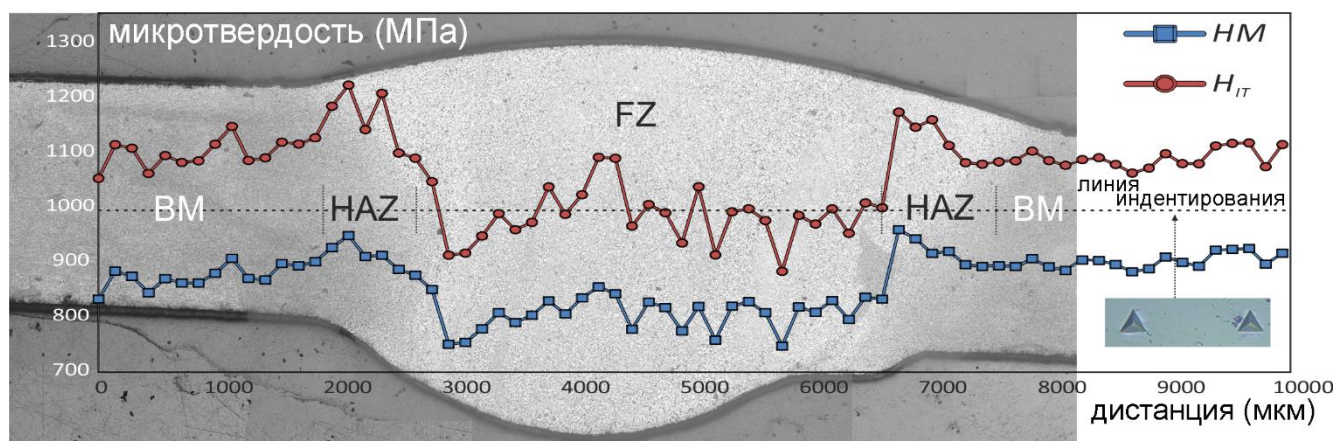


Рисунок 6.40 – Распределение значений универсальной микротвердости ( $H_M$ ) и твердости по восстановленному отпечатку ( $H_{IT}$ ) вдоль зон сварного соединения BM, HAZ и FZ

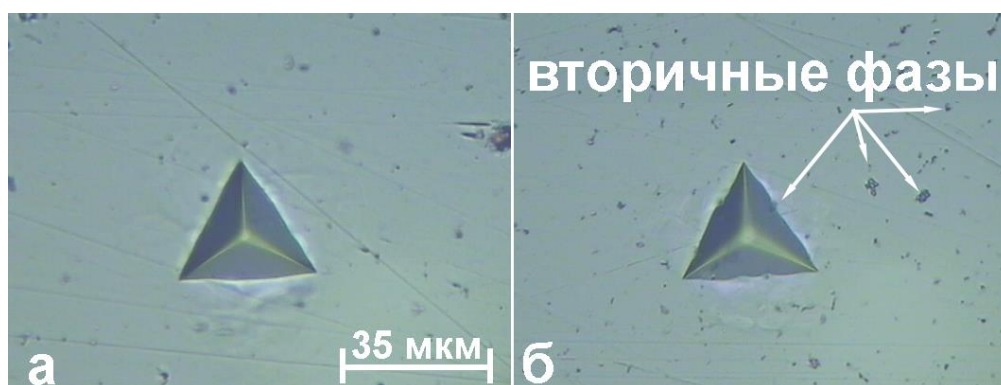


Рисунок 6.41 – Тесты по индентированию в зонах ВМ (а) и HAZ (б)

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 2.6.1.

Для установления взаимосвязи между микроструктурой сварного соединения и его электрохимической активностью были проведены дополнительные прецизионные испытания SVET/SIET. При исследовании локального коррозионного поведения образца без покрытия, а также повышения антикоррозионных свойств после ПЭО-обработки использовали SIET-электрод, чувствительный к изменению pH. SVET/SIET-тесты проводили в течение 8 ч. Образцы исследованы в 3 % растворе хлорида натрия. Подробное описание методики SVET/SIET-измерений представлено в разделе 2.7.2. С целью идентификации точного места зарождения и развития коррозии на границе сварного шва процесс сканирования методами SVET/SIET включал все три зоны: ВМ, HAZ и FZ.

В ходе эксперимента (рисунок 6.42 1а–1в) была установлена высокая плотность тока (до  $160 \text{ мкА/см}^2$ ) в зоне HAZ, где также были зафиксированы низкие значения pH (до 5,6). В соответствии с результатами, представленными в разделе 6.1 [151], эти данные свидетельствуют о высокой восприимчивости зоны HAZ к коррозионной деградации: коррозионный процесс инициируется в этой области. Механизм коррозии связан с наличием 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.



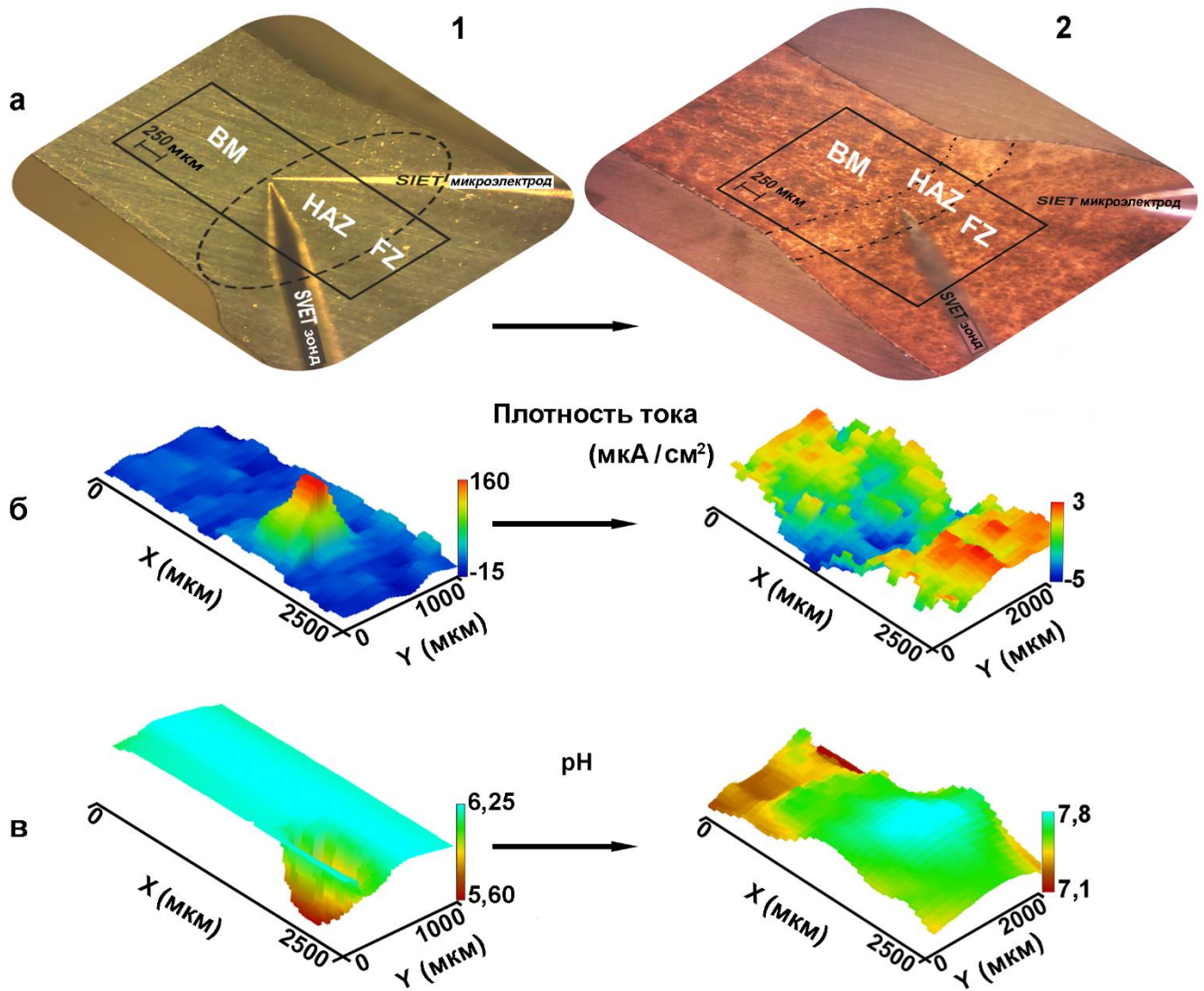


Рисунок 6.42 – Оптическое изображение (а), SVET (б) и SIET (в) 3D-карты исследуемой области сварного соединения, включая BM, HAZ и FZ, для образца без защитного слоя (1) и с ПЭО-покрытием (2). Карты SVET и SIET представлены после 8 ч выдержки образца в 3 % растворе NaCl

СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения ПЭО-покрытия на сварном соединении сплава алюминия 1579 приведены на рисунке 6.43. Полученный ПЭО-слой имеет развитую структуру, представленную микротрубками со средним внутренним диаметром ( $390 \pm 80$ ) нм (рисунок 6.43а). Поперечное сечение (рисунок 6.43б) 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 (рисунок 6.42 2а–2в). Во время выдержки в растворе NaCl (8 ч) для образца с ПЭО-покрытием активация процесса коррозии не была зафиксирована. Обработка

образца методом ПЭО значительно снижает плотность тока, измеренную на поверхности материала, и сдвигает рН в более щелочной диапазон (рисунок 6.42 2б, 2в). Следует отметить, что, согласно данным SVET/SIET, зона HAZ после ПЭО-обработки стала катодной (синяя область), что подтверждает результаты, представленные в разделе 6.2 [152]. Этот эффект, вероятно, связан с особенностями микроструктуры HAZ (или, как было указано в разделе 6.2.1, – 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.

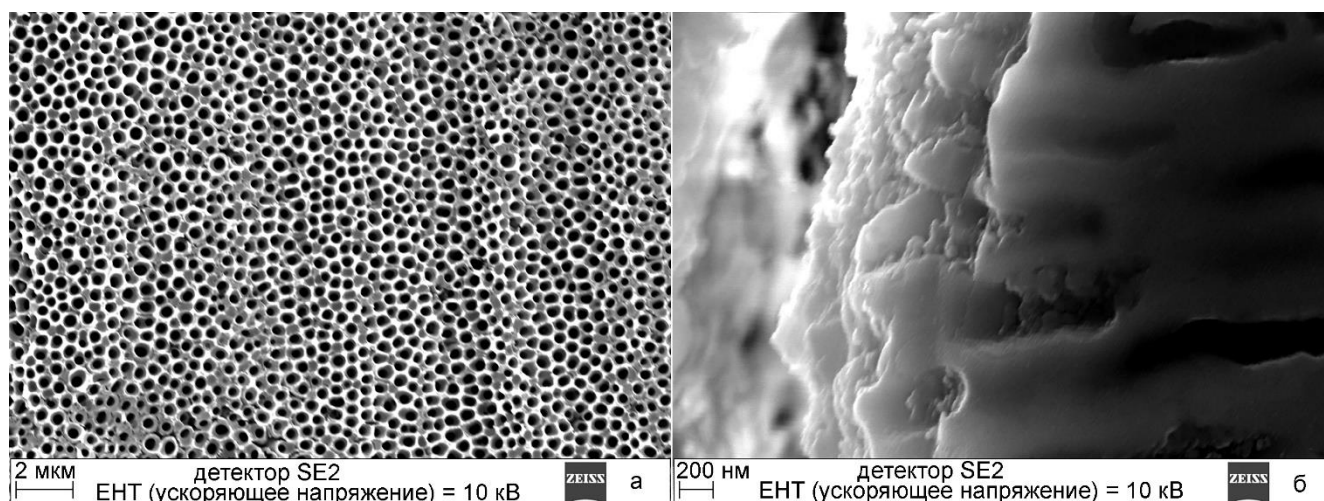


Рисунок 6.43 – СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ПЭО-покрытия, сформированного на сварном соединении сплава алюминия 1579. Изображения получены с использованием SIGMA HD

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

$Mg_2Al_3$  инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

В результате термического воздействия, реализуемого при TIG-сварке, частицы  $Mg_2Si$ , а также  $Mg_2Al_3$  коалесцируют, в то время как железосодержащие фазы остаются неизменными, что существенно влияет на коррозионную стойкость зоны HAZ. Анализ микроструктуры сварного соединения показал, что концентрация фаз  $Mg_2Al_3$ ,  $Mg_2Si$  увеличилась в зоне HAZ и уменьшилась в 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  $\alpha-Al$ ) в зоне HAZ, где была обнаружена высокая концентрация частиц  $(MnFe)Al_6$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Al_3$ .

Установлена более высокая микротвердость 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен, изучен и доказан с использованием локальных сканирующих электрохимических методов (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) механизм физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность функциональных материалов (на примере магниевых и алюминиевых сплавов) в различных агрессивных средах, во взаимосвязи с их гетерогенностью по составу, структуре и морфологии на микроуровне для направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий на изделиях, используемых в авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике и имплантационной хирургии.

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

3. Разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного ингибиторсодержащего покрытия, обладающего функциями самозалечивания (self-healing) при его повреждении в агрессивной среде. С помощью методов SVET и SIET установлен уровень защитных свойств, стабильность, механизм деградации и самовосстановления покрытий. Процесс самозалечивания активируется усилением коррозии в месте нарушения целостности защитного слоя. Повышение pH,

сопровожающее деградацию сплава магния, вызывает растворение находящегося в составе покрытия ингибитора (8HQ), который вступает в реакцию комплексообразования, связывая ионы магния. Установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8HQ обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия (снижение локальной плотности тока с 100 до 3,2 мкА/см<sup>2</sup>) и предотвращает интенсивную деградацию материала. Покрытие, содержащее 8HQ, проявляет улучшенные антикоррозионные свойства ( $R_p = 420 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ;  $I_c = 86 \text{ нА/см}^2$ ) при выдержке в хлоридсодержащей среде по сравнению с образцами без покрытия ( $R_p = 1,8 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ;  $I_c = 53 \text{ мкА/см}^2$ ) и с базовым ПЭО-покрытием ( $R_p = 60 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ;  $I_c = 810 \text{ нА/см}^2$ ).

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

5. Впервые проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8, перспективного для использования в качестве биорезорбируемого материала, в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в 0,83 % растворе NaCl. Методами SVET и SIET изучена электрохимическая активность материала. Установлены различия процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов в растворах MEM и 0,83 % NaCl. Выявлены особенности формирования, защитные свойства, гетерогенность по составу и структуре, морфология поверхностной пленки продуктов коррозии, а также специфика деградации материала в различных средах. Определены условия проведения коррозионных испытаний в жидкостях, имитирующих по ионному составу плазму крови человека, для установления процесса биодеградации материала на основе магния. Предложена модель механизма

коррозии сплава магния МА8 в среде МЕМ, позволяющая выявить стадии эволюции коррозионной пленки. Образование слоя магнийзамещенного гидроксиапатита за счет синергетического действия ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$  стабилизирует локальный рН МЕМ ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевое сплава.

6. Разработан способ формирования на магниевом сплаве МА8 биоактивного многофункционального пористого кальций-фосфатного ПЭО-покрытия, обладающего высокими барьерными свойствами. Установлен состав, морфологические и структурные особенности, защитные свойства и механизм деградации материала в среде МЕМ. В результате ПЭО-обработки модуль импеданса  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$  увеличился с  $5,5 \cdot 10^3$  до  $6,9 \cdot 10^3$  Ом·см<sup>2</sup>;  $I_C$  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 магниевое 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:  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^7$  Ом·см<sup>2</sup>;  $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>.

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

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

9. Разработаны способы формирования защитного покрытия на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности границы сварного шва. Установлено, что ПЭО-покрытие уменьшает интенсивность коррозии исследуемого образца. Максимальная разница плотности тока между анодной и катодной областями для образца, обработанного методом ПЭО, уменьшилась более чем на порядок по сравнению со сплавом без покрытия – с 400 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.

10. Установлена взаимосвязь микроструктуры сварного соединения сплава системы Al–Mg–Sc с локальной коррозионной активностью. Сделан вывод, что зона термического влияния (HAZ) более чувствительна к локальной коррозии, чем зона плавления (FZ) и основной металл (BM). Изучены структурные особенности сварного соединения, обеспечивающие высокую электрохимическую активность и большую микротвердость зоны HAZ по сравнению с основным металлом и зоной плавления. Интенсивная межкристаллитная коррозия (вдоль границы зерен  $\alpha$ -Al), реализуемая в зоне HAZ, обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных, содержащих железо, вторичных фаз (например,  $(MnFe)Al_6$ ), которые наряду с анодными фазами  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Al_3$  инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

### Список литературы

1. Kainer K.U. Magnesium – alloys and technology. Wiley-VCH Verlag, 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., St. John D., Nie J.F., Qian M. Light alloys: Metallurgy of the light metals. 5th ed. Elsevier, 2017. 525 p.
4. Pardo A., Merino M.C., Coy A.E., Arrabal R., Viejo F., Matykina E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl // *Corrosion Science.* 2008. Vol. 50, No 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, No 5. P. 1865–1872.
7. Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials.* 2005. Vol. 7, No 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, No 8. P. 1311–1342.
9. Song G.L. (ed.) Corrosion of magnesium alloys. 1st ed. Woodhead Publ., 2011. 640 p.
10. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2014. Vol. 45, No 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.* Elsevier, 2006. Vol. 27, No 9. P. 1728–1734.
12. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review // *Acta Biomaterialia.* 2010. Vol. 6, No 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., Hänzi 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, No 3. P. 1230–1238.
15. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia.* 2012. Vol. 8, No 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-SC1: 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, No 5. P. 1635–1648.
  20. Gándara M.J.F. Recent growing demand for magnesium in the automotive industry // *Materiali in Tehnologije*. 2011. Vol. 45, No 6. P. 633–637.
  21. Song G., Atrens A. Understanding magnesium corrosion – A framework for improved alloy performance // *Advanced Engineering Materials*. 2003. Vol. 5, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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*. Cham: Springer International Publ., 2002. No 9781118858. 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-methoxyacetophenone 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., Deloose K., Heublein B., Rohde R., et al. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent // *Journal of Interventional Cardiology*. 2004. Vol. 17, No 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, No 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, No 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, No 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. 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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*. Taylor & Francis, 2009. Vol. 87, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 1–2. P. 551–556.
  67. Yao Z., Gao H., Jiang Z., Wang F. Structure and properties of ZrO<sub>2</sub> ceramic coatings on AZ91D Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, No 2. P. 555–558.
  68. Wu D., Liu X., Lu K., Zhang Y., Wang H. Influence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 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, No 5. P. 1508–1514.
  75. Tang H., Sun Q., Xin T., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // *Current Applied Physics*. 2012. Vol. 12, No 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, No 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, No 15. P. 5002–5009.
  78. Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // *Physics Procedia*. 2012. Vol. 23. P. 90–93.
  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, No 12. P. 3928–3935.
  81. Gnedenkova S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkova A.S. Composite protective coatings on nitinol surface // *Materials and Manufacturing Processes*. 2008. Vol. 23, No 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, No 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. Lohrengel M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // *Materials Science and Engineering R*. 1993. Vol. 11, No 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. Gnedenkova A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkova 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., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122, No 2–3. P. 73–93.
  90. FUNCOAT [Electronic resource]. URL: <https://hzg.de/ms/funcoat/> (accessed: 12.03.2020).
  91. Gnedenkova S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Kovryanov A.N., Skorobogatova 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, No 1. P. 24–28.
  92. Gnedenkova S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Gordienko P.S., Iwatsubo S., Matsui A. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 145, No 1–3. P. 146–151.
  93. Gnedenkova S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, No 14. P. 2316–2322.
  94. Gnedenkova 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, No 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, No 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, No 22. P. 4692–4703.
  97. 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, No 4. P. 363–365.
  98. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscaling composite layer-electrolyte interface // *Protection of Metals*. 2007. Vol. 43, No 7. P. 667–673.
  99. 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.
  100. 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, No 1. P. 98–105.
  101. 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.
  102. 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.
  103. Cost of corrosion estimate in United States [Electronic resource]. URL: <https://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/> (accessed: 21.10.2019).
  104. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface analytical methods applied to magnesium corrosion // *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 2015. Vol. 87, No 15. P. 7499–7509.
  105. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, No 16. P. 2207–2220.
  106. 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.
  107. 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.
  108. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 175–185.
  109. 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.

110. Qi G., Wang Y., Estevez L., Switzer A.K., Duan X., Yang X., Giannelis E.P. Facile and scalable synthesis of monodispersed spherical capsules with a mesoporous shell // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, No 9. P. 2693–2695.
111. Hiromoto S. Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100. P. 284–294.
112. 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.
113. Chen D., Li N., Tang F., Qi S. Facile and scalable synthesis of tailored silica “nanorattle” structures // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21, No 37. P. 3804–3807.
114. Galio A.F., Lamaka S. V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, No 9–10. P. 1479–1486.
115. Cicileo G.P., Rosales B.M., Varela F.E., Vilche J.R. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process // *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40, No 11. P. 1915–1926.
116. Lamaka S. V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, No 25. P. 7231–7247.
117. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 55, No 1. P. 131–141.
118. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, No 5. P. 1603–1609.
119. Huang D., Hu J., Song G.L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, No 27. P. 10166–10178.
120. 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.
121. Fu J., Chen T., Wang M., Yang N., Li S., Wang Y., Liu X. Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, No 12. P. 11397–11408.
122. Snihirova D., Lamaka S. V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, No 11. P. 3011–3022.
123. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., Toews S., Grundmeier G. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, No 12. P. 4475–4488.
124. Zheludkevich M. Self-Healing anticorrosion coatings // *Self-Healing Materials*:

- Fundamentals, Design Strategies, and Applications. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2009. P. 101–139.
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, No 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, No 6. P. 547–558.
  127. Krawiec H., Vignal V., Oltra R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions // *Electrochemistry Communications*. 2004. Vol. 6, No 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, No 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, No 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, No 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, No 2. P. 726–739.
  137. Jaffe L.F., Nuccitelli R. An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents // *Journal of Cell Biology*. 1974. Vol. 63, No 2. P. 614–628.
  138. 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*. Elsevier, 1997. Vol. 31, No 1–2. P. 185–191.
  139. 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 // *Electroactive Polymers for Corrosion Control*. American Chemical Society, 2003. Chapter 15. P. 228–



- 253.
140. 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.
  141. 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<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> fluxes in maize roots and maize suspension cells // *Planta*. 1992. Vol. 188, No 4. P. 601–610.
  142. Walker J.L. Ion specific liquid ion exchanger microelectrodes // *Analytical Chemistry*. 1971. Vol. 43, No 3. P. 89A-93a.
  143. 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 Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, No 15. P. 12553–12560.
  144. 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.
  145. B.P Charitha, Rao P. Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061Aluminum-15%(v) SiC(P) composite—Green approach // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 168. P. 337–345.
  146. 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, 153976.
  147. 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.
  148. 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. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.366>.
  149. Mena-Morcillo E., Veleva L. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour // *Journal of Magnesium and Alloys*. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, 2020. Vol. 8, No 3. P. 667–675.
  150. 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, 125919.
  151. Gnedenkov A., Sinebryukhov S., Mashtalyar D., Vyaliy I., Egorkin V., Gnedenkov S. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of development // *Materials*. 2018. Vol. 11, No 10. 2053.
  152. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // *Materials*. 2018. Vol. 11, No 11. 2177.
  153. Mordike B., Ebert T. Magnesium: Properties – applications – potential // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. Vol. 302, No 1. P. 37–45.
  154. Cao F., Song G.-L., Atrens A. Corrosion and passivation of magnesium alloys //

- Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 835–845.
155. 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.
  156. 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.
  157. 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.
  158. 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.
  159. 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.
  160. 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, No 1. P. 8.
  161. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015. Vol. 87. P. 1–57.
  162. 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, No 5. P. 1792–1799.
  163. 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, No 5–6. P. 63–72.
  164. 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.
  165. 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, No 5. P. 1559–1568.
  166. Coelho M.J., Trigo Cabral A., Fernandes M.H. Human bone cell cultures in biocompatibility testing. Part I: Osteoblastic differentiation of serially passaged human bone marrow cells cultured in  $\alpha$ -MEM and in DMEM // *Biomaterials*. 2000. Vol. 21, No 11. P. 1087–1094.
  167. Wagener V., Virtanen S. Protective layer formation on magnesium in cell culture medium // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 63. P. 341–351.
  168. 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, No 672. P. 366–373.
  169. Rettig R., Virtanen S. Composition of corrosion layers on a magnesium rare-earth alloy in simulated body fluids // *Journal of Biomedical Materials Research. A*. 2009. Vol. 88A, No 2. P. 359–369.
  170. 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, No 3. P. 579–587.
171. 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.
  172. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Magnesium in the murine artery: Probing the products of corrosion // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, No 3. P. 1475–1483.
  173. Keim S., Brunner J.G., Fabry B., Virtanen S. Control of magnesium corrosion and biocompatibility with biomimetic coatings // *Journal of Biomedical Materials Research. B: Applied Biomaterials*. 2011. Vol. 96B, No 1. P. 84–90.
  174. 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, No 6. 065011.
  175. 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, No 6. P. 2008–2015.
  176. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // *Materials Science and Engineering: B*. 2011. Vol. 176, No 20. P. 1600–1608.
  177. Witte F., Reifenrath J., Müller P.P., Crostack H.-A., Nellesen J., Bach F.W., Bormann D., Rudert M. Cartilage repair on magnesium scaffolds used as a subchondral bone replacement // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2006. Vol. 37, No 6. P. 504–508.
  178. Williams D. New interests in magnesium // *Medical device technology*. 2006. Vol. 17, No 3. P. 9–10.
  179. Shaw B.A., Sikora E., Virtanen S. Fix, heal, and disappear: A new approach to using metals in the human body // *Interface*. 2008. Vol. 17, No 2. P. 45–49.
  180. 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, No 6. P. 651–656.
  181. Peuster M., Beerbaum P., Bach F.-W., Hauser H. Are resorbable implants about to become a reality? // *Cardiology in the Young*. 2006. Vol. 16, No 02. P. 107–116.
  182. Erne P., Schier M., Resink T.J. The road to bioabsorbable stents: Reaching clinical reality? // *CardioVascular and Interventional Radiology*. 2006. Vol. 29, No 1. P. 11–16.
  183. 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*. Wiley Subscription Services, Inc., 2007. Vol. 69, No 3. P. 443–446.
  184. 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, No 9576. P. 1869–1875.
  185. 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, No 17. P. 3557–3563.
  186. Witte F., Ulrich H., Rudert M., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Part I: Appropriate inflammatory response // *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2007. Vol. 81A, No 3. P. 748–756.
  187. Witte F., Ulrich H., Palm C., Willbold E. Biodegradable magnesium scaffolds. Part II:

- Peri-implant bone remodeling // *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2007. Vol. 81A, No 3. P. 757–765.
188. Lamaka S.V., Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Monitoring local spatial distribution of  $Mg^{2+}$ , pH and ionic currents // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, No 2. P. 259–262.
  189. 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.
  190. 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.
  191. Williams G., Birbilis N., McMurray H.N. The source of hydrogen evolved from a magnesium anode // *Electrochemistry Communications*. Elsevier, 2013. Vol. 36. P. 1–5.
  192. 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.
  193. Montemor M.F., Simões A.M., Carnezim M.J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, No 16. P. 6922–6931.
  194. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., Gnedenkov A.S. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 808, 151629.
  195. 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.
  196. 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.
  197. 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.
  198. 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.
  199. 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.
  200. Tefashe U.M., Dauphin-Ducharme P., Danaie M., Cano Z.P., Kish J.R., Botton G.A., Mauzeroll J. Localized corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy with an electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, No 10. P. C536–C544.
  201. 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, No 18. 1800169.

202. 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, No 1. P. 110–117.
203. 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, No 7. P. 739–744.
204. 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.
205. Witecka A., Yamamoto A., Świążzkowski 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.
206. 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, No 10. P. 3341–3347.
207. 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.
208. Hänzi A.C., Gerber I., Schinhammer M., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, No 5. P. 1824–1833.
209. Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S. Passivity behavior of melt-spun Mg–Y Alloys // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, No 28. P. 4197–4204.
210. 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, No 8. P. 4833–4841.
211. 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.
212. 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.
213. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, No 11. P. 4561–4573.
214. 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, No 1. P. 27–38.
215. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, No 11. P. 3888–3903.
216. 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, No 1. P. 392–399.
217. 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, No 4441. P. 297–299.
218. 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, No 10. P. 1329–1344.
219. 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.
  220. 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.
  221. 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.
  222. 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.
  223. 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.
  224. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., Blawert C., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L., et al. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 315. P. 454–467.
  225. 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, No 13–14. P. 6724–6728.
  226. 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, No 12. P. 4017–4022.
  227. 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.
  228. 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, No 2. P. 1802–1811.
  229. 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.
  230. 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, No 5. P. 474–481.
  231. 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.
  232. 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.

233. 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.
234. 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.
235. 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.
236. 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.
237. 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.
238. 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.
239. 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, No 1–2. P. 59–64.
240. 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.
241. Munsch M. Laser additive manufacturing of customized prosthetics and implants for biomedical applications // *Laser Additive Manufacturing*. Woodhead Publ., 2017. P. 399–420.
242. de Beer N., van der Merwe A. Patient-specific intervertebral disc implants using rapid manufacturing technology // *Rapid Prototyping Journal*. 2013. Vol. 19, No 2. P. 126–139.
243. 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, No 3. P. 602–619.
244. Atrens A., Song G.-L., Liu M., Shi Z., Cao F., Dargusch M.S. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17, No 4. P. 400–453.
245. 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:  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, No 5. P. 1115–1127.
246. Mohedano M., Serdechnova M., Starykevich M., Karpushenkov S., Bouali A.C., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth // *Materials & Design*. 2017. Vol. 120. P. 36–46.
247. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sergienko V.I. Corrosion monitoring of PEO-pretreated magnesium alloys // *Corrosion Science and Technology-Korea*. 2017. Vol. 16, No 3. P. 151–159.

248. 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.
249. 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.
250. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorokin 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, No 6. P. 3075–3080.
251. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Influence of plasma electrolytic oxidation on mechanical characteristics of NiTi alloy // *Surface Engineering*. 2009. Vol. 25, No 8. P. 565–569.
252. 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, No 11. P. 3407–3412.
253. Dohčević-Mitrović Z., Stojadinović S., Lozzi L., Aškrabić 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.
254. 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, No 10. P. 1642–1647.
255. 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, No 6. P. 1494–1499.
256. 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.
257. 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.
258. 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.
259. 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.
260. 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, No 5. P. 1405–1409.
261. 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 AZ31 Mg alloy in 3.5% NaCl solution // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53, No 23. P. 9703–9713.
262. 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, No 3. P. 808–812.
263. 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, No 36. P. 30741–30751.
264. 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, No 9. P. 3682–3690.
265. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 149–153.
266. 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.
267. 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.
268. 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.
269. Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // Materials and Design. 2014. Vol. 56. P. 862–871.
270. Warren A.S. Developments and challenges for aluminum – A boeing perspective // Materials Forum. 2004. Vol. 28. P. 24–31.
271. 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, No 11. P. C807–C820.
272. Zhang Q., Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // Physical Chemistry Chemical Physics – The Royal Society of Chemistry. 2010. Vol. 12, No 7. P. 1453–1472.
273. Palcut M., Ďuriška L., Špoták M., Vrbovský M., Gerhátová Ž., Černíčková I., Janovec J. Electrochemical corrosion of Al-Pd alloys in HCl and NaOH solutions. 2017. Vol. 53. P. 333–340.
274. 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. Multidisc. Digital Publ. Inst. 2017. Vol. 7, No 3. P. 84.
275. Chaturvedi M.C. Welding and joining of aerospace materials. Woodhead Publ., 2012. 430 p.
276. 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.
277. 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, No 3. P. 305–316.

278. 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.
279. 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.
280. 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.
281. 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.
282. 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.
283. 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. P. 438–446.
284. 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, No 4. P. 85–88.
285. 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, No 8. P. 703–710.
286. 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, No 5. P. C139.
287. 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.
288. 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.
289. Nazarov V.A., Taryba M.G., Zdrachek E.A., Andronchyk K.A., Egorov V. V., Lamaka S.V. Sodium- and chloride-selective microelectrodes optimized for corrosion studies // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. Vol. 706. P. 13–24.
290. 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.
291. 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.
292. 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.

293. 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, No 9. P. 2437–2444.
294. 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.
295. 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.
296. Falcón J.M., Otubo L.M., Aoki I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 303. P. 319–329.
297. Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 92. P. 118–126.
298. Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 2: Mechanistic investigations // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 92. P. 127–135.
299. 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.
300. 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, No 1. 63.
301. 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, No 7. P. 1439–1454.
302. 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.
303. 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.
304. 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. Multidisc. Digital Publ. Inst.*, 2018. Vol. 8, No 6. P. 459.
305. 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. Multidisc. Digital Publ. Inst.*, 2017. Vol. 7, No 11. P. 190.
306. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, No 12. P. 2897–2905.
307. 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, No 2. P. 672–693.
308. 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, No 10. P. 3258–3265.
309. 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*. Multidisc. Digital Publ. Inst., 2018. Vol. 8, No 3. P. 105.
310. 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*. Multidisc. Digital Publ. Inst., 2018. Vol. 8, No 5. P. 356.
311. Wen L., Wang Y., Zhou Y., Guo L., Ouyang J.-H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, No 1. P. 473–480.
312. 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.
313. 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.
314. 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.
315. 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.
316. 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.
317. Патент РФ 2576286. Сплав на основе алюминия / Каблов Е.Н., Антипов В.В., Вахромов Р.О., Рябов Д.К., Иванова А.О. № 2014119988/02; заявл. 19.05.2014; опубл. 27.02.16, Бюл. № 6.
318. ISO 15614-2:2005. Specification and qualification of welding procedures for metallic materials – Welding procedure test. Part 2: Arc welding of aluminium and its alloys. International Organization for Standardization, 2005. P. 1–29.
319. Watchrarat K., Korchunjit W., Buranasinsup S., Taylor J., Ritruethai 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.
320. 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.
321. Thermo Fisher Scientific [Electronic resource]. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/61100103#/61100103> (accessed: 17.01.2020).
322. 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, No 6. P. 1341–1346.
323. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. High corrosion resistance of electroless composite

- plating coatings on AZ91D magnesium alloys // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, No 5. P. 2135–2143.
324. Chen F., Zhou H., Yao B., Qin Z., Zhang Q. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No 9–11, Spec. Iss. P. 4905–4908.
325. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 35–46.
326. 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.
327. ASTM G5-14. Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements: ASTM International, West Conshohocken, PA. 2014.
328. 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.
329. 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*. 2018. Vol. 67, No 1. P. 579–582.
330. Shi Z., Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, No 1. P. 226–246.
331. Cao F., Shi Z., Hofstetter J., Uggowitz 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.
332. ASTM G59-97. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements: ASTM International, West Conshohocken, PA. 2014.
333. ASTM G5-94 A. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements: ASTM International, West Conshohocken, PA. 2004.
334. SECM370 Scanning Electrochemical Microscope System – Biologic Science Instruments Private Ltd, Thane. ID: 7023960630 [Electronic resource]. URL: <https://www.indiamart.com/proddetail/secm370-scanning-electrochemical-microscope-system-7023960630.html> (accessed: 26.03.2020).
335. Applicable Electronics, Inc. US [Electronic resource]. URL: <http://www.applicableelectronics.com/> (accessed: 17.01.2020).
336. Deshpande K.B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, No 9. P. 2819–2826.
337. Snihirova D., Lamaka S.V., Gonzalez-Garcia Y., Yilmaz A., Scharnagl N., Montemor M.F., Zheludkevich M.L. Influence of inhibitor adsorption on readings of microelectrode during SVET measurements // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 322, 134761.
338. 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, No 11. P. 2290–2298.
339. Lillard R.S. Scanning electrode techniques for investigating near-surface solution current

- densities // *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering* / eds. P. Marcus, F. Mansfeld. CRC Press, Boca Raton, 2005. P. 576–609.
340. 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.
341. 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, No 1. P. 20–23.
342. 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.
343. 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, No 12. P. B567–B573.
344. 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, No 5. P. 437–447.
345. 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, No 12. P. 4568–4580.
346. 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, No 3. P. 177–200.
347. 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.
348. 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, No 8. 1900363.
349. 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. 108831.
350. 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, No 7. P. 1939–1953.
351. Zhao M.C., Schmutz P., Brunner S., Liu M., Song G.L., Atrens A. An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, No 6. P. 1277–1292.
352. Overview of Mechanical Testing Standards // *CSM Instruments Applications Bulletin*. no. 18 / ed. Randall N. 2002. P. 3.
353. Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. Cambridge University Press, 1992. Vol. 7, No 6. P. 1564–1583.
354. Skar J.I., Albright D. Emerging trends in corrosion protection of magnesium die-castings // *TMS Annual Meeting*. Springer, Cham, 2002. P. 255–261.
355. 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.
356. Sinebryukhov S.L., Sidorova M.V., Egorokin V.S., Nedorozov P.M., Ustinov A.Y., Volkova E.F., Gnedekov 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, No 6. P. 678–687.
  357. 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, No 1. P. 8–12.
  358. Makar G.L., Kruger J. Corrosion of magnesium // *International Materials Reviews*. 1993. Vol. 38, No 3. P. 138–153.
  359. 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.
  360. 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, No 3–4. P. 154–160.
  361. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 1999. Vol. 1, No 1. P. 11–33.
  362. 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, No 10–11. P. 1981–2004.
  363. 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, No 5. P. 855–875.
  364. Gnedekov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I., Gnedekov A.S. Composite PEO-coatings as defence against corrosion and wear: A review // *Corrosion Science and Technology-Korea*. 2019. Vol. 18, No 5. P. 212–219.
  365. Gnedekov A.S., Gnedekov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Mashtalyar D.V. Possibility of using magnesium alloys for the equipment for offshore structures // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2015. Vol. 2015-January. P. 74–80.
  366. 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.
  367. Синебрюхов, С.Л. Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // *Цветные металлы*. 2015. № 4 (868). С. 33–38.
  368. Sergienko V.I., Gnedekov A.S., Mashtalyar D. V. Inhibitor-containing composite coatings on the magnesium alloys for the offshore structures equipment // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2016. Vol. 2016-January. P. 400–405.
  369. Duan H., Yan C., Wang F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, No 11. P. 3785–3793.
  370. 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.

371. 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.
372. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, No 6. P. 1243–1256.
373. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II: EIS interpretation of corrosion behaviour // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, No 6. P. 1257–1273.
374. 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 // *Journ. of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586, Suppl. 1. P. S357–S361.
375. Wu C.S., Zhang Z., Cao F.H., Zhang L.J., Zhang J.Q., Cao C.N. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, No 8. P. 3893–3898.
376. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.-H., Ke W. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, No 11. P. 3845–3852.
377. Barchiche C.-E., Rocca E., Hazan J. Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, No 17. P. 4145–4152.
378. 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.
379. 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, No 3. P. 870–877.
380. 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.
381. 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.
382. 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.
383. 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.
384. Gnedenkov S.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetsky I.M., Gnedenkov A.S. Composite coatings formed on PEO-layers using fluoroparaffin materials // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2019. Vol. 4. P. 3863–3867.
385. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Локальная



- коррозия сплава МА8 с ингибиторсодержащим композиционным покрытием на поверхности: кинетика, механизм и защита // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 49–54.
386. 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, 030012.
387. Andreeva D.V., Skorb E.V., Shchukin D.G. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, No 7. P. 1954–1962.
388. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Serra R., Poznyak S.K., Ferreira M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability // Progress in Organic Coatings. 2007. Vol. 58, No 2–3. P. 127–135.
389. Borisova D., Möhwald H., Shchukin D.G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection // ACS Nano. 2011. Vol. 5, No 3. P. 1939–1946.
390. 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.
391. 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.
392. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов // Вестник ДВО РАН. 2019. № 6 (208). С. 58–69.
393. 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.
394. Peuster M., Beerbaum P., Bach F.W., Hauser H. Are resorbable implants about to become a reality? // Cardiology in the Young. 2006. Vol. 16, No 2. P. 107–116.
395. Moravej M., Mantovani D. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: Interests and new opportunities // International Journal of Molecular Sciences. 2011. Vol. 12, No 7. P. 4250–4270.
396. 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, 108689.
397. 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.
398. Silva E.L., Lamaka S.V., Mei D., Zheludkevich M.L. The reduction of dissolved oxygen during magnesium corrosion // ChemistryOpen. 2018. Vol. 7, No 8. P. 664–668.
399. Ammann D. Ion-selective microelectrodes : principles, design, and application. Springer-Verlag, 1986. 346 p.
400. Patko T.A.D. Understanding Ion Selective Sensors. Advances Sensor Technologies, Inc., 2009. 52 p. Accessible online <http://www.astisensor.com>
401. Mikhelson K.N. Ion-selective electrodes. Springer, 2013. 162 p.
402. Covington A.K. Ion-selective electrode methodology. Vol. I. CRC Press, 2018. 265 p.

403. Wagener V., Virtanen S. Influence of electrolyte composition (Simulated Body Fluid vs. Dulbecco's Modified Eagle's Medium), temperature, and solution flow on the biocorrosion behavior of commercially pure Mg // *CORROSION*. NACE International, 2017. Vol. 73, No 12. P. 1413–1422.
404. Solon J.G., Killeen S. Decontamination and sterilization // *Surgery* (Oxford). 2019. Vol. 37, No 1. P. 51–57.
405. 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.
406. 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, No 3. P. 925–936.
407. 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, No 2. P. 174–185.
408. 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, No 10. P. 2100–2106.
409. 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, No 10. P. 919–926.
410. Suzuki O. Octacalcium phosphate: Osteoconductivity and crystal chemistry // *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 2010. Vol. 6, No 9. P. 3379–3387.
411. 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.
412. Johnston S., Shi Z., Hoe C., Uggowitzer P.J., Cihova M., Löffler J.F., Dargusch M.S., Atrens A. The influence of two common sterilization techniques on the corrosion of Mg and its alloys for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. 2018. Vol. 106, No 5. P. 1907–1917.
413. Lamaka S.V., Vaghefinazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 128. P. 224–240.
414. 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, No 6. P. 2704–2715.
415. 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, No 1. 13026.
416. 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, No 3. P. 284–295.
417. 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, No 2. P. 184–197.
418. 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.
419. 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, No 5. P. 1749–1755.
420. 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, No 16. P. 4125–4133.
421. Hiromoto S., Yamamoto A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54, No 27. P. 7085–7093.
422. 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.
423. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorin 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, 108552.
424. 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.
425. 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.
426. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, No 12. P. 3202–3215.
427. LeRoy R.L. Evaluation of Corrosion Rates from Nonlinear Polarization Data // *Journal of the Electrochemical Society*. 1977. Vol. 124, No 7. P. 1006–1012.
428. 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.
429. 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.
430. 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, No 3–4. P. 121–130.
431. 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.
432. 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.
433. Orazem M.E., Pábre N., Tribollet B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, No 4. P. B129–B136.
434. 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, No 1. P. 37–51.
435. Mohedano M., Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Merino M.C. Metal release from ceramic coatings for dental implants // *Dental Materials*. 2014. Vol. 30, No 3. P. e28–e40.
  436. 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, No 1–2. P. 275–295.
  437. Hsu C.H., Mansfeld F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance // *Corrosion*. 2001. Vol. 57, No 9. P. 747–748.
  438. 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, No 21. P. 6218–6227.
  439. Gore C.M., White J.O., Wachsman E.D., Thangadurai V. Effect of composition and microstructure on electrical properties and  $\text{CO}_2$  stability of donor-doped, proton conducting  $\text{BaCe}_{1-(x+y)}\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{O}_3$  // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, No 7. P. 2363–2373.
  440. Hjalmarsson P., Søgaaard M., Mogensen M. Electrochemical behaviour of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{s})\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  as porous SOFC cathodes // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180, No 26–27. P. 1395–1405.
  441. Li Q., Thangadurai V. A comparative 2 and 4-probe DC and 2-probe AC electrical conductivity of novel co-doped  $\text{Ce}_{0.9-x}\text{RE}_x\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{2.1-0.5x}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}; x = 0.2, 0.3$ ) // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20, No 37. P. 7970–7983.
  442. Li Q., Thangadurai V. Synthesis, structure and electrical properties of Mo-doped  $\text{CeO}_2$ –Materials for SOFCs // *Fuel Cells*. 2009. Vol. 9, No 5. P. 684–698.
  443. Yasakau K.A., Kuznetsova A., Kallip S., Starykevich M., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024 // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 143. P. 299–313.
  444. 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.
  445. 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, No 4. P. 765–773.
  446. 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.
  447. 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.
  448. Lim T.S., Ryu H.S., Hong S.-H. Electrochemical corrosion properties of  $\text{CeO}_2$ –containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 62. P. 104–111.
  449. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I. Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure/electrolyte interface: A review // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006. Vol. 42, No 3. P. 197–211.
  450. Snihirova D., Lamaka S. V., Montemor M.F. “SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with  $\text{CaCO}_3$  microbeads impregnated with corrosion

- inhibitors applied on AA2024 substrates // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 83. P. 439–447.
451. De Oliveira E.F., Hase Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide // *Vibrational Spectroscopy*. 2001. Vol. 25, No 1. P. 53–56.
452. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with  $\text{Ca}^{2+}$  ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – Part I // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 135. P. 529–535.
453. 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.
454. Grabowska B., Sitarz M., Olejnik E., Kaczmarska K., Tyliczszak B. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with  $\text{Ca}^{2+}$  ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Part II // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 151. P. 27–33.
455. 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*. Elsevier, 2018. Vol. 745. P. 725–743.
456. 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.
457. 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, No 12. P. 2634–2636.
458. Pazderka T., Kopecký V. Drop coating deposition Raman spectroscopy of proteinogenic amino acids compared with their solution and crystalline state // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. Vol. 185. P. 207–216.
459. Pawlukojć A., Hołderna-Natkaniec K., Bator G., Natkaniec I. INS, IR, RAMAN,  $^1\text{H}$  NMR and DFT investigations on dynamical properties of l-asparagine // *Vibrational Spectroscopy*. 2014. Vol. 72. P. 1–7.
460. López Navarrete J.T., Casado J., Hernández V., Ramírez F.J. Experimental and theoretical vibrational studies of the amino acid l-asparagine in solution // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28, No 7. P. 501–509.
461. Edsall J.T. Raman spectra of amino acids and related compounds IV. Ionization of di- and tricarboxylic acids // *The Journal of Chemical Physics*. 1937. Vol. 5, No 7. P. 508–517.
462. Zhu G., Zhu X., Fan Q., Wan X. Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, No 3. P. 1187–1195.
463. 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*. 2001. Vol. 42, No 7. P. 1317–1321.
464. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., et al. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomaterialia*. 2010.

- Vol. 6, No 2. P. 626–640.
465. Chemical Equilibrium Diagrams / KTH [Electronic resource]. URL: <https://www.kth.se/che/medusa/> (accessed: 10.02.2020).
  466. Radulovic L., Wojcinski Z. PTFE (Polytetrafluoroethylene Teflon®) // *Encyclopedia of Toxicology*. 3rd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014. P. 1133–1136.
  467. Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine // *Biosurface and Biotribology*. 2015. Vol. 1, No 3. P. 161–176.
  468. 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, No 1. P. 75–84.
  469. 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, No 1. P. 87–93.
  470. Kawamoto H., Tanaka K., Ruparelia N., Takagi K., Yabushita H., Watanabe Y., Mitomo S., Matsumoto T., Naganuma T., et al. Short-term and long-term outcomes after polytetrafluoroethylene-covered stent implantation for the treatment of coronary perforation // *The American Journal of Cardiology*. 2015. Vol. 116, No 12. P. 1822–1826.
  471. 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, No 1. P. 163–169.
  472. Ebnesajjad S. Medical and surgical applications of expanded PTFE // *Expanded PTFE Applications Handbook*. 2017. P. 193–211.
  473. Poologasundarampillai G., Nommeots-Nomm A. Materials for 3D printing in medicine // *3D Printing in Medicine*. 2017. P. 43–71.
  474. 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.
  475. 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.
  476. 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 – Part B: Applied Biomaterials*. 2008. Vol. 85, No 1. P. 279–299.
  477. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Gnedenkov S.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Nadaraia K. V., Kulchin Y.N. Direct laser deposition as a method of biodegradable magnesium implant manufacturing // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1092, 012044.
  478. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Corrosion protection of magnesium obtained via direct laser deposition for the offshore constructions // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2019. Vol. 4. P. 4067–4071.
  479. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Вялый И.Е., Имшинецкий И.М., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кульчин Ю.Н. Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой // *Вестник ДВО РАН*. 2018. № 5. С. 103–112.

480. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Subbotin E.P., Nikitin A.I., Puz' A.V., Kulchin Y.N. Microstructure and properties of bulk pure magnesium fabricated by direct laser deposition // *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*. 2019. Vol. 11024, 1102412.
481. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S. Bioactive/bioresorbable implant materials obtained by additive technologies // *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. 2019. Vol. 124, No S3. P. 22–23.
482. Патент РФ 2710597. Способ получения композиционного материала для биорезобируемого магниевое импланта / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В., Вялый И.Е., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Кульчин Ю.Н., Субботин Е.П., Никифоров П.А., Никитин А.И., Пивоваров Д.С., Яцко Д.С. № 2019117805; заявл. 07.06.2019; опубл. 30.12.2019, Бюл. № 1.
483. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1241–1248.
484. 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, No 6. P. 2346–2353.
485. 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, No 11. P. 1298–1304.
486. 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.
487. 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.
488. 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, No 5. P. 461–468.
489. Skupov A.A., Panteleev M.D., Ioda E.N. Microstructure and mechanical properties of V-1579 and V-1481 laser welds // *Proceedings of VIAM*. 2017. No 7. P. 7.
490. 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. No 9. P. 5.
491. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Маштальяр 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. Т. 20, № 14. С. 652–656.
492. Shi H., Tian Z., Hu T., Liu F., Han E.-H., Taryba M., Lamaka S.V. Simulating corrosion of Al<sub>2</sub>CuMg phase by measuring ionic currents, chloride concentration and pH // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 178–186.
493. Guseva O., Schmutz P., Suter T., von Trzebiatowski O. Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54, No 19. P. 4514–4524.
494. 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.
495. 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. Т. 3, № 3 (45). С. 71–76.
  496. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Анतिकоррозионная защита сварного соединения алюминиевого сплава // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 13. С. 636–640.
  497. 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.
  498. 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. P. 1–9.
  499. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Electrochemical studies of the composite polymer-containing coating on the 1579 aluminium alloy with welded joint // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 369, No 1. 012015.
  500. 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*. 2018. Vol. 2018-June. P. 321–326.
  501. Golestani-Fard F., Bayati M.R., Zargar H.R., Abbasi S., Rezaei H.R. MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titania composite films: Formation stages and effect of the growth time // *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46, No 12. P. 2422–2426.
  502. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Electrochemical impedance spectroscopy of oxide layers on the titanium surface // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. Vol. 41, No 8. P. 858–865.
  503. 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. Multidisc. Digital Publ. Inst.*, 2017. Vol. 7, No 9. P. 889.
  504. 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. Multidisc. Digital Publ. Inst.*, 2018. Vol. 8, No 2. P. 118.
  505. 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.
  506. 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.
  507. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Effect of microstructure on the corrosion resistance of TIG welded 1579 alloy // *Materials*. 2019. Vol. 12, No 16. 2615.



508. 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.
509. 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, No 16. P. 4021–4035.
510. 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, No 1–2. P. 144–154.
511. 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, No 1. P. 151–155.
512. Ralston K.D., Fabijanic D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, No 4. P. 1729–1736.
513. 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, No 11. P. 995–998.
514. Xia X. Precipitation and recrystallization in Al-Mn AA3104 alloy // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 28, No 10. P. 1213–1218.
515. 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.
516. 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, No 11. P. 2151–2161.
517. 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.
518. 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, No 11. P. 2793–2799.
519. 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, No 4. P. 771–778.
520. 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, No 1–2. P. 230–241.
521. 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.
522. Aluminum-Magnesium (5000) Alloys [Electronic resource]. 2006. URL: <http://www.totalmaterial.com/Article75.htm> (accessed: 15.11.2019).
523. Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. John Wiley, 2010. 719 p.
524. 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.

525. 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.
526. Birbilis N., Buchheit R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys // *Journal of the Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, No 4. P. B140–B151.
527. 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, No 10. P. 3197–3203.
528. Linardi E., Haddad R., Lanzani L. Stability analysis of the Mg<sub>2</sub>Si phase in AA 6061 aluminum alloy // *Procedia Materials Science*. 2012. Vol. 1. P. 550–557.
529. 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.
530. 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 сокращений и условных обозначений

Сокращение или условное обозначение	Значение
$2\theta$	двойной брэгговский угол при съемке РФА-спектра
8HQ	8-оксихинолин
ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
АПАВ	анионное поверхностно-активное вещество
ГФ-электролит	электролит, содержащий глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)
МДО	микродуговое оксидирование
НКЭ	насыщенный каломельный электрод
ПВДФ	поливинлиденфторид
ПТФЭ	политетрафторэтилен
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
РФА	рентгенофазовый анализ
СФ-электролит	электролит, содержащий ортосиликат и фторид натрия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИ	эффективность действия ингибитора
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема
Ab	бычий сывороточный альбумин
$A_p$	площадь проекции упругого контакта при $F_{MAX}$
$A_s$	площадь контакта при $F_{MAX}$
BM	base metal, основной металл
BSE	back-scattering electrons, обратно-рассеянные электроны
BTA	бензотриазол
$C_1$	емкость внешнего слоя покрытия/пленки
$C_2$	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 $F_{\text{MAX}}$
$D_c$	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
$E$	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
$F_{\text{MAX}}$	приложенная максимальная нагрузка
FSW	friction stir welding, сварка трением с перемешиванием
FZ	fusion zone, зона плавления
HA	гидроксиапатит
HAZ	heat affected zone, зона термического влияния
HBSS	Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса
$H_{IT}$	indentation hardness, твердость по восстановленному отпечатку
HEPES	4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота
$HM$	универсальная микротвердость (по Мартенсу)
HNT	halloysite nanotubes, галлузитные нанотрубки
$I$	плотность тока
$I_{\text{анод}}$	общий анодный ток
$I_{\text{катод}}$	общий катодный ток
$i_{a,\text{max}}$	пиковые значения плотности анодного тока
$i_{c,\text{max}}$	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
LEV	метод Левенберга–Марквардта
MEM	minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium, минимальная необходимая среда, среда для культивирования клеток млекопитающих
MgQ <sub>2</sub>	оксихинолинат магния
$n$	экспоненциальный коэффициент
NPs	наночастицы
OCP	потенциал разомкнутой цепи, метод измерения электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода
$\rho$	плотность исследуемого материала
PBS	phosphate buffered saline, фосфатно-солевой буфер
PDP	потенциодинамическая поляризация
PED	pulse electrodeposition, метод импульсного электроосаждения
$R_H$	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
$R_w$	скорости коррозионной деградации образца согласно гравиметрическому методу
$Q$	коэффициент $CPE$ или постоянная $CPE$
$Q_1$	коэффициент $CPE$ , описывающий емкость внешнего слоя покрытия/пленки
$Q_2$	коэффициент $CPE$ , описывающий емкость внутреннего слоя покрытия/пленки
$R$	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
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
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
$Z$	импеданс
$Z_{CPE}$	импеданс элемента $CPE$
$\alpha$ -MEM	minimum essential medium Eagle, alpha modification; минимальная необходимая среда Eagle, альфа-модификация
$\beta_a$	тафельский угол наклона анодного участка поляризационной кривой
$\beta_c$	тафельский 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
$\Sigma V_{H_2}/S$	суммарный объем выделившегося водорода, нормированный на площадь поверхности образца
$\chi^2$	критерий хи-квадрат (статистический критерий для проверки гипотезы)
$\omega$	угловая частота
$ Z $	модуль импеданса
<b>Обозначения сформированных покрытий</b>	
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 ПВДФ
ПЭО + 8HQ	ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином
ПЭО + 8HQ + УПТФЭ (1х, 3х)	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением УПТФЭ. 1х, 3х – кратность операции нанесения полимера
ПЭО + 8HQ + ПВДФ	композиционное ингибиторсодержащее покрытие, сформированное с использованием метода ПЭО с последующей импрегнацией 8-оксихинолином и нанесением ПВДФ

## Благодарности

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН:

съемки и расшифровка рентгенограмм, а также интерпретация полученных результатов проводились совместно с к.х.н. А.В. Герасименко, к.х.н. Т.А. Кайдаловой, Л.В. Теплухиной;

количественный анализ растворенных элементов проводился к.х.н. Ю.А. Азаровой методом атомно-абсорбционной спектроскопии;

ультрадисперсный политетрафторэтилен предоставлен к.х.н. А.К. Цветниковым; формирование композиционных слоев с использованием УПТФЭ проведено под руководством к.т.н. Д.В. Машталяра;

Выражаю искреннюю благодарность своему научному консультанту д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову и чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову за всестороннюю поддержку, оказываемую на всех этапах выполнения работы, полезные советы при проведении экспериментов и критический анализ при обсуждении результатов.

Искренне благодарен академику РАН В.И. Сергиенко за внимание к научным результатам и высококвалифицированные рекомендации на всех этапах прохождения работы.

Искренне признателен сотрудникам отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности и всем ученым и специалистам, принимавшим участие в проведении исследований и анализе полученных данных.