

ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ ДЛЯ ИМПЛАНТАЦИОННОЙ ХИРУРГИИ

2.1 ПЭО-слой в качестве основы для формирования самозалечивающихся покрытий

Магний и его сплавы, благодаря комплексу функциональных свойств, являются перспективными материалами для использования в различных сферах промышленности [129,130]. Легкие и прочные, магниевые сплавы обладают хорошими свойствами для переработки, что делает их отличным выбором для экологически чистых конструкционных материалов [92,131,132]. Однако по коррозионной стойкости магниевые сплавы проигрывают другим конструкционным материалам, таким как титановые, алюминиевые сплавы и стали [133]. Хорошие прочностные свойства и способность к биодеградации делают магниевые сплавы пригодными для изготовления медицинских имплантационных и стентовых устройств [134,135]. В то же время низкая коррозионная стойкость и, как следствие, локальное подщелачивание и выделение водорода сильно ограничивают применение этих материалов в медицине. Поэтому ведутся постоянные исследования по улучшению их коррозионной стойкости. Разработаны различные методы, такие как легирование [136], термическая обработка [137], ионная имплантация [138], формирование покрытий [139–142] (в том числе с использованием ингибиторов коррозии [40,142]).

Таким образом, для обеспечения надежности и сохранения функциональных свойств при эксплуатации изделия в различных коррозионных средах поверхность сплавов магния нужно модифицировать [143]. Среди вышеперечисленных способов улучшения коррозионного поведения сплавов магния наиболее эффективным является нанесение защитных покрытий. Формируемые защитные покрытия на поверхности имплантата из магниевого сплава должны стимулировать адгезию, выживаемость, пролиферацию и дифференциацию клеток [144].

Существуют различные методы формирования защитных слоев, такие как вакуумное [145,146] и магнетронное [147] напыление, химическое осаждение [140], электроосаждение

дение [148], золь-гель-покрытия [149–151], органические покрытия [152], химическое осаждение из газовой фазы [153,154], конверсионные покрытия [155,156], плазменное напыление [157] и плазменное электролитическое окислирование (ПЭО) [158–160].

ПЭО – это метод поверхностной обработки, включающий электрохимическое окисление вентильного металла или сплава при высоком значении напряжения, вызывающем протекание плазменных микроарядов. В результате данного процесса формируется защитная керамикоподобная оксидная пленка на металлической поверхности, повышающая устойчивость материала к коррозии и износу и увеличивающая тем самым срок службы изделия [4,161,162]. Процесс ПЭО позволяет создать плотное и прочное покрытие на поверхности магния и его сплавов. С помощью данного метода можно снизить не только скорость коррозии магния, но и количество газообразного водорода, выделяемого в процессе разрушения. Таким образом, ПЭО – один из наиболее доступных и технологичных способов контроля биодеградации магниевого имплантационного материала [24,163–166].

Процесс ПЭО включает четыре основных этапа при формировании оксидной пленки: анодирование, за ним следуют стадии искровых разрядов, микродуговых разрядов и дуговых разрядов [167,168]. Формирование ПЭО-покрытий – сложный процесс, сопровождаемый протеканием плазмохимических, электрохимических и термохимических реакций [169–171]. Данный процесс включает в себя рост покрытия в направлении от обрабатываемой подложки к электролиту (внешний рост), а также вглубь перерабатываемой в процессе окислирования металлической подложки (внутренний рост). В результате внешнего роста происходит плавление, окисление и затвердевание материала покрытия. Внутренний рост оксидного покрытия происходит в результате реакции кислорода с катионами металла, образованными из подложки сплава [172]. Свойства покрытий зависят от типа выбранной подложки, состава электролита, электрических параметров и продолжительности окислирования [173–175]. Метод ПЭО позволяет формировать на поверхности вентильных металлов, в частности, биорезорбируемые и биоактивные многофункциональные покрытия, содержащие кальций-фосфатные соединения, которые являются основной минеральной составляющей костей (например, гидроксиапатит [6,129,176–180]).

Следует отметить, что сформированный ПЭО-слой не обеспечивает длительной защиты материала от коррозии в агрессивной среде из-за наличия микропор и трещин на его поверхности. Эти дефекты позволяют коррозионным агентам проникать к подложке, в результате чего скорость коррозионной деградации материала возрастает. Повышение защитных свойств, сплошности и герметичности ПЭО-слоя путем запечатывания дефектов или посредством комбинирования различных способов обработки поверхности является актуальной научной задачей [181]. Поверхность магния может быть защищена от интенсивной коррозии с помощью обработки веществами, подавляющими процесс деградации, – ингибиторами. Пористая структура ПЭО-слоев позволяет им служить основой (резервуаром с достаточной вместимостью для хранения химических веществ) для создания композиционных или гибридных покрытий с различными функциями, например свойством самозалечивания при введении в состав защитного слоя ингибиторов коррозии [182].

Существует несколько способов введения ингибитора в состав ПЭО-покрытия. Можно добавить ингибитор в электролит во время формирования ПЭО-покрытия или

после формирования оксидной матрицы, для введения в поры защитного слоя. Наноконтейнеры, такие как галлузитные нанотрубки или слоистые двойные гидроксиды, также могут использоваться для введения ингибиторов и модификации ПЭО-покрытий. Высвобождение ингибитора из наноконтейнера активируется как ионами, вызывающими коррозию, так и ионами, образующимися в результате коррозии. После загрузки ингибиторсодержащих контейнеров в ПЭО-слой очень важно провести герметизацию защитного покрытия, чтобы избежать потери ингибитора в результате диффузии в коррозионную среду [183]. Существуют работы по добавлению ингибитора в слой, используемые для герметизации ПЭО-покрытий [184].

Одним из наиболее распространенных способов введения ингибиторов в состав ПЭО-покрытия является выдержка образца с ПЭО-слоем в растворе ингибитора и формирование ингибиторсодержащего слоя путем прямой адсорбции вещества в порах [28]. Для насыщения пор большим количеством ингибитора необходимо удалить воздух из них, так как он блокирует путь проникновения раствора. Создание низкого давления во время насыщения покрытия ингибитором помогает вытеснить воздух из пор, чтобы увеличить количество ингибитора в порах и продлить время активной защиты материала от коррозии [28].

В исследовании [185] авторы формировали защитное покрытие, выдерживая образец магниевого сплава, обработанного методом ПЭО, в этанольном растворе имидазола и 2-аминопиридина. В работе [186] проводили функционализацию ПЭО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве AZ31, с помощью галлузитных наночастиц, заполненных ингибиторами. Авторы этого исследования заполняли поры покрытий наночастицами, модифицированными ванадатами и молибдатами (анионными неорганическими ингибиторами), а также 8-оксихинолином [186]. Авторы работы [187] выдерживали предварительно сформированное на сплаве AZ31В ПЭО-покрытие в растворе фитиновой кислоты в течение 900 с при комнатной температуре с последующей гидротермальной обработкой при 110 °С в течение 60 мин в 0,05 моль/л растворе CeCl_3 . В результате чего было сформировано плотное церийсодержащее покрытие с запечатанными микропорами и микротрещинами.

Для оценки эффективности действия ингибитора в составе защитного покрытия используют различные методы анализа. Самовосстановление защитных свойств покрытия на сплаве магния целесообразно изучать при формировании на поверхности искусственно созданных дефектов. Более того, для установления механизма и кинетики протекания процессов коррозии необходимо использование электрохимических сканирующих методов для более глубокого понимания коррозионного поведения образца с защитным ингибиторсодержащим покрытием [17,87].

Локальное электрохимическое поведение корродирующей поверхности, включая интенсивность анодных и катодных участков образца, может быть установлено с помощью таких методов, как SVET (метод сканирующего вибрирующего зонда) и SIET (метод сканирующего ионоселективного электрода). В работе [188] метод SVET использован для тестирования возможности самовосстановления различных композиционных покрытий. На поверхности покрытий, представляющих собой запечатанные церийсодержащими веществами ПЭО-слои, формировали пленку из слоистых двойных гидроксидов с ингибитором коррозии. Перед проведением SVET-теста были созданы искусственные дефекты для оценки способности покрытия к самозалечиванию в результате

повреждения. Методом сканирующего вибрирующего зонда было зафиксировано снижение электрохимической активности с увеличением времени выдержки. Авторы работы [24] использовали метод SIET для изучения характеристик коррозионного процесса образцов Mg с покрытиями, содержащими импрегнированный в состав ПЭО-слоя 8НQ. Было показано, что ингибитор замедлял процесс коррозионного разрушения покрытия, о чем свидетельствовал меньший диапазон изменений локального значения pH.

В первой главе данной книги изложены основы и принципы формирования самозалечивающихся покрытий, подходы к проведению скрининга ингибиторов коррозии, оценке совместимости ингибиторов с матрицей защитного покрытия. Представлена новая методика, позволяющая выбрать наиболее эффективный для защиты материала ингибитор коррозии. Все это необходимо для успешного формирования гибридных smart-покрытий. На этой основе разработаны оригинальные способы создания на сплавах магния биосовместимых ингибиторсодержащих самозалечивающихся покрытий путем импрегнации сформированного пористого ПЭО-слоя ингибитором коррозии.

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 и метод сканирующего ионоселективного электрода – в сочетании с традиционными электрохимическими методами – электрохимической импедансной спектроскопией (EIS) и потенциодинамической поляризацией (PDP).

2.2 Защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий

Процесс создания самовосстанавливающегося защитного покрытия на деформируемом сплаве магния МА8 включал две стадии. На первой получали методом ПЭО покрытие на поверхности магниевых сплавов в базовых электролитах: в водном растворе, содержащем метасиликат и фторид натрия (силикатно-фторидный, СФ-электролит: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 г/л, и NaF , 5 г/л [32,189–194]), а также в растворе, содержащем глицерофосфат кальция ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, 25 г/л), фторид натрия (NaF , 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3 , 7 г/л) (глицерофосфатный электролит, ГФ-электролит).

Плазменную электролитическую обработку сплавов в СФ-электролите проводили в течение 10 мин с использованием биполярного режима поляризации, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [1,32]. Анодная составляющая поддерживалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки напряжения 0,40–0,45 В/с, при этом плотность тока составляла 0,5–1,0 А/см². Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при –30 В. Продолжительность периодов анодной и катодной поляризации была одинаковой – 0,02 с. Отношение длительности анодных и катодных импульсов было равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Частота поляризующих импуль-

сов составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Режим оксидирования сплава магния в ГФ-электролите представлен в главе 1, разделе 1.2.

Для контроля и поддержания температуры электролита (15 °С) во время процесса оксидирования было использовано устройство Smart Chiller H150-3000 (LabTech Inc., Noranton, MA, США). После формирования базового ПЭО-слоя покрытие промывали проточной водой, сушили на воздухе.

Вторая стадия заключалась в импрегнации полученного ПЭО-покрытия ингибитором коррозии 8-оксихинолином (C_9H_7NO). Раствор 8HQ готовили посредством растворения 8HQ и гидроксида натрия NaOH в деионизированной воде при 90 °С при постоянном перемешивании (350 ± 100) об/мин. Исследованиями [24,32,195] установлено, что наибольшее количество 8HQ (около 3 г/л) растворяется при pH 12,0–12,5 (NaOH, 1,25 г/л). Образцы погружали в приготовленный раствор 8HQ и выдерживали в течение 100–120 мин при температуре 25 °С. Затем образцы сушили при температуре 65–75 °С в течение 10–20 мин.

В итоге комплексной обработки поверхности на образцах из магниевых сплавов формировались плотные покрытия желто-зеленого цвета со средней толщиной 15–20 мкм и пористостью около 5 %.

Электрохимические свойства образцов с ПЭО-покрытием

Локальные электрохимические методы. Гетерогенность и электрохимическую активность образцов магниевых сплавов с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ- и, для сравнения, в ГФ-электролите, исследовали методом сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) в течение 30 ч выдержки образца в 0,05 М растворе хлорида натрия. Пластины из сплава с ПЭО-слоем закреплялись на поверхности таблетки эпоксидной смолы. Площадь активной поверхности – зоны сканирования – после изоляции пчелиным воском составила $1,5 \times 2,5$ мм. Локальную плотность тока измеряли методом SVET с использованием Pt-Ir-электрода (Microprobe Inc., США). Локальную концентрацию H^+ измеряли методом SIET с использованием pH-селективного стеклянного капиллярного электрода (диаметр наконечника 2 мкм). Подробная информация о подготовке, калибровке электродов и методике измерения SVET/SIET описана в главе 1, разделе 1.2. Локальный pH и локальная плотность тока измерялись квазидновременно. Измерения SVET/SIET проводились с использованием коммерческой системы Applicable Electronics (США).

Данные SVET (рис. 2.1) выявляют низкую электрохимическую активность образца с СФ-покрытием. Локальная плотность анодного тока в первый час выдержки образца не превышала 1 мкА/см^2 , что свидетельствует об антикоррозионных свойствах сплава, обработанного методом ПЭО. Однако, несмотря на то что интенсивных коррозионных процессов материала методом SVET не было обнаружено, локальные значения pH по поверхности исследуемого материала (карта SIET, 1 ч) находились в диапазоне 8,5–9,0. Такое подщелачивание среды (уравнение 1.7) свидетельствует о проникновении агрессивной среды через ПЭО-слой к подложке из магниевых сплавов, что приводит в дальнейшем к его деградации. По данным SVET, разрушение ПЭО-слоя произошло через 20 ч выдержки образца: в это время образование электрохимически неоднородных

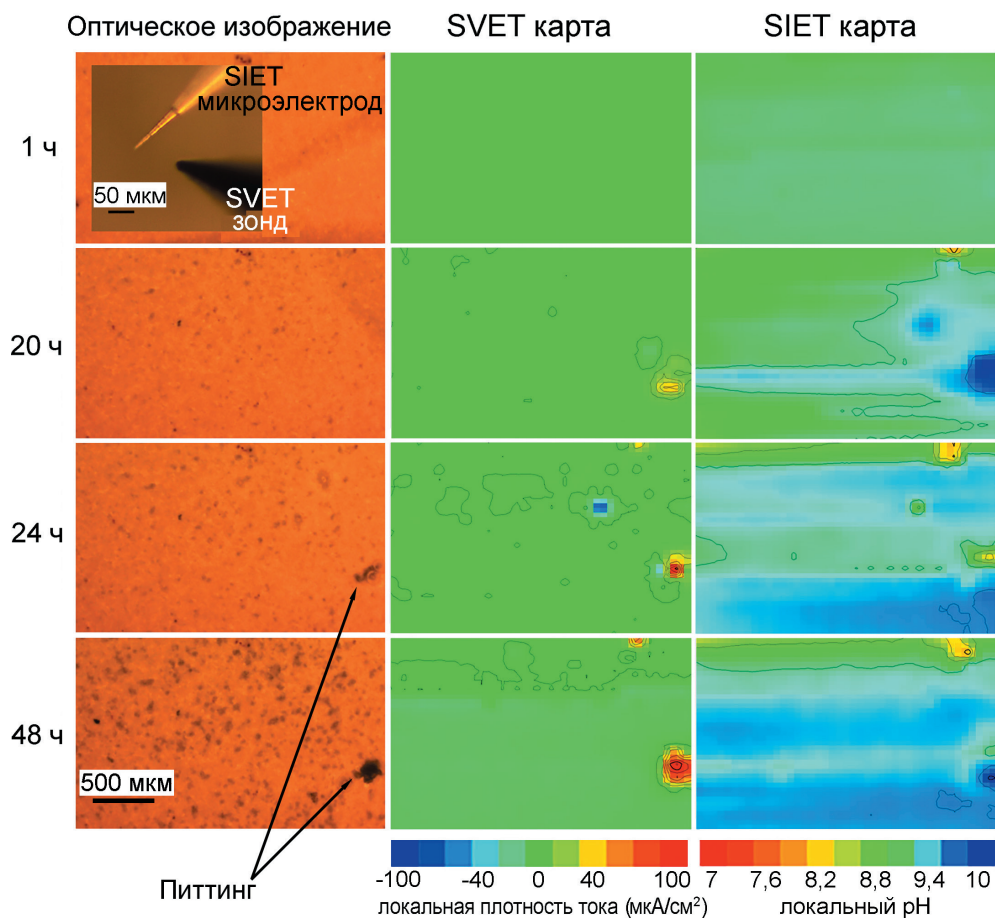


Рис. 2.1. Оптические изображения области сканирования, SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности СФ-покрытия через 1, 20, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

областей на поверхности материала было зарегистрировано на микроуровне. Методом SIET в этих областях образца сплава с покрытием также установлены зоны с высоким значением pH. Таким образом, метод SIET показал более высокую чувствительность по сравнению с SVET. Тем не менее оба электрохимических метода позволили идентифицировать электрохимически активные зоны образца до того, как точечная коррозия (питтинг) была отмечена на оптическом изображении.

Интенсивное изменение электрохимической активности образца с СФ-покрытием началось через 24 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано образование микрогальванопар на разных участках исследуемой поверхности. Плотность анодного тока в активных зонах достигала 180 мкА/см², а локальные значения pH практически на всей площади образца были сдвинуты в щелочную область и увеличились до 10,4 после 48 ч выдержки. Установленная SVET- и

SIET-методом электрохимическая неоднородность материала подтверждается оптическими изображениями исследуемой области. Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличилась со временем выдержки образца в агрессивной среде. Более того, в защитном слое на электрохимически активных участках поверхности наблюдались питтинги, зарегистрированные методами SVET и SIET.

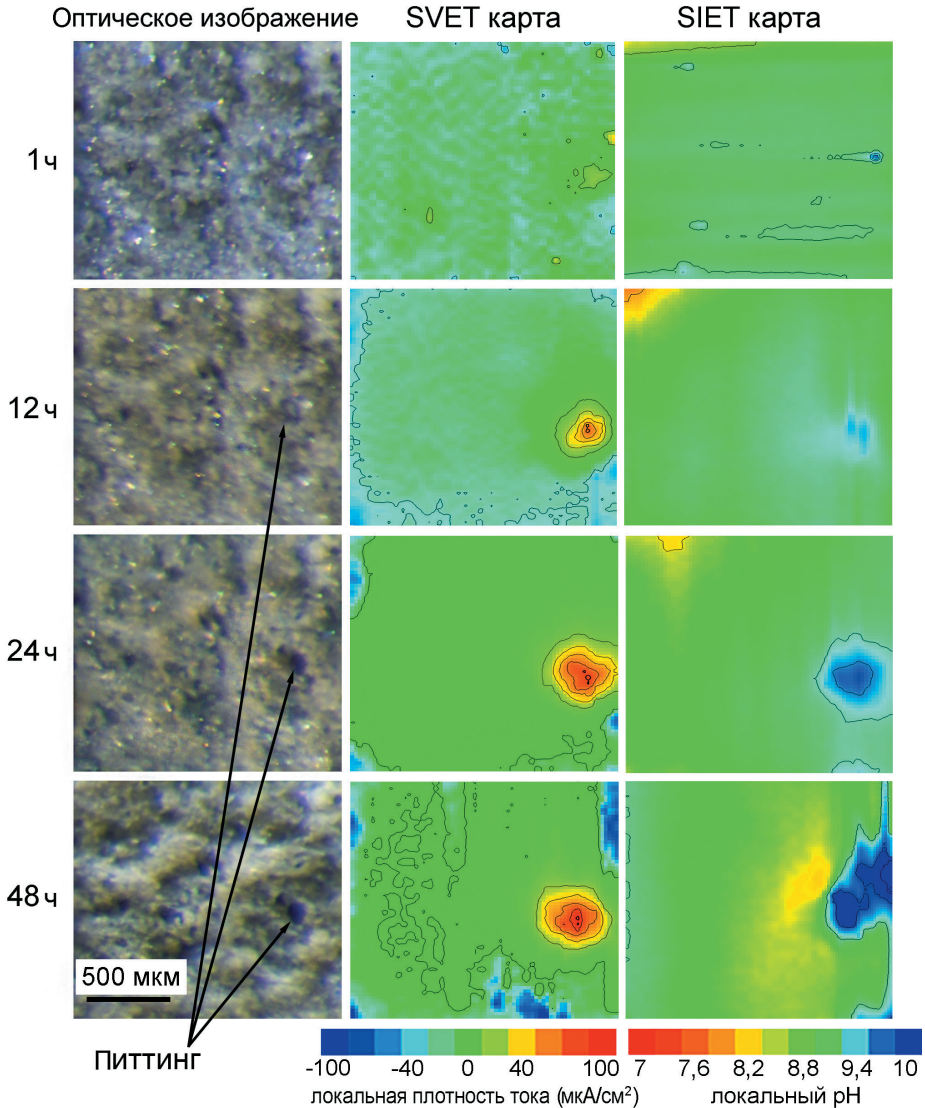


Рис. 2.2. Оптические изображения области снанирования, SVET- и SIET-карты распределения локальной плотности тока и локального pH на поверхности ГФ-покрытия через 1, 12, 24 и 48 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

Подобное коррозионное поведение было установлено и для образца с ГФ-покрытием (**рис. 2.2**). Но разрушение данного покрытия было зафиксировано уже после 12 ч выдержки материала (для СФ-покрытия через 20 ч). Это обусловлено меньшей компактностью и более высокой пористостью ГФ-покрытия по сравнению с СФ-слоем, что подтверждено СЭМ–ЭДС-анализами. Начальная стадия деградации защитного ПЭО-слоя была обнаружена с помощью SIET после 1 ч выдержки образца. Первые признаки электрохимической активности сплава магния (щелочная область) появились в правой части образца. С увеличением времени эксперимента коррозионная активность этого участка усиливалась, что следует из роста плотности тока и pH на картах SVET/SIET. Образование питтинга также подтверждается анализом оптических изображений (**рис. 2.2**).

Учитывая высокую склонность образцов с базовым ПЭО-покрытием к процессу питтингообразования, вызывающему деструкцию материала, защитные ПЭО-слои работали ингибитором – раствором 8-оксихинолина.

Химический состав ингибиторсодержащих покрытий

Чтобы подтвердить импрегнирование ПЭО-покрытия 8-оксихинолином, провели его химический анализ с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния (*метод конфокальной рамановской микроспектроскопии*). В качестве образца для испытаний использовали ГФ-покрытие, содержащее ингибитор. Данный тип покрытия выбран исходя из более высокой пористости защитного слоя, позволяющей вместить большее количество ингибитора в сравнении с покрытием, сформированным в СФ-электролите. Состав покрытий исследован с применением рамановского спектрометра alpha 500, соединенного с конфокальным микроскопом (WITec, Германия). Спектры микрокомбинационного рассеяния света получены в диапазоне волновых чисел от 100 до 1200 см^{-1} в течение 15 мин (900 накопленных спектров). Измерения проводили с помощью лазера с длиной волны 532 нм и программного обеспечения WITec Control. Мощность лазера уменьшили до 25 мВт, чтобы предотвратить локальный нагрев и возможную деградацию слоя ингибитора.

На **рис. 2.3** представлены два спектра микрокомбинационного рассеяния света: для кристалла порошка 8HQ и с поверхности ПЭО-покрытия, содержащего 8HQ. На спектре 8HQ установлены пики при 110, 483 и 717 см^{-1} , которые отвечают за торсионные колебания хинолинового кольца [196], и при 1068 и 1141 см^{-1} , соответствующие плоскостным изгибным колебаниям хинолинового кольца [196]. Спектр комбинационного рассеяния света образца с покрытием, содержащим ингибитор, имеет те же пики 110, 717 и 1141 см^{-1} , что свидетельствует об успешном импрегнировании ПЭО-слоя. Однако этот спектр показывает дополнительные полосы по сравнению со спектром порошка 8HQ – пики при 401, 823 и 962 см^{-1} . Пик на 401 см^{-1} приписывается изгибному колебанию ν_2 фосфатных групп (HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}) [197]. Пик при 823 см^{-1} может быть отнесен к присутствию силикатов в тетраэдрической конфигурации [198,199]. Широкая полоса 962 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями (ν_1) группы PO_4^{3-} фазы апатита [102]. Эти три полосы связаны с ПЭО-покрытием, т.е. с присутствием ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) и гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в его составе [6].

Распределение 8HQ в составе ГФ-покрытия анализировали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии в режиме сканирования (**рис. 2.4**). Были построены

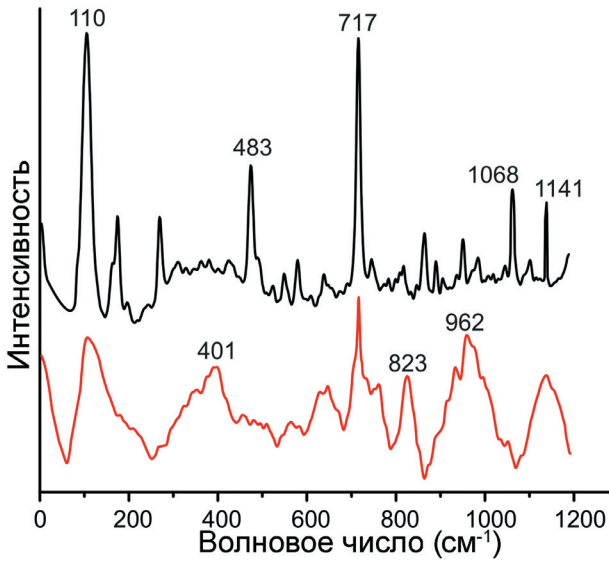


Рис. 2.3. Спектры микрокомбинационного рассеяния, полученные для кристалла порошка 8HQ (верхняя кривая) и с поверхности ПЭО-покрытия, импрегнированного 8HQ

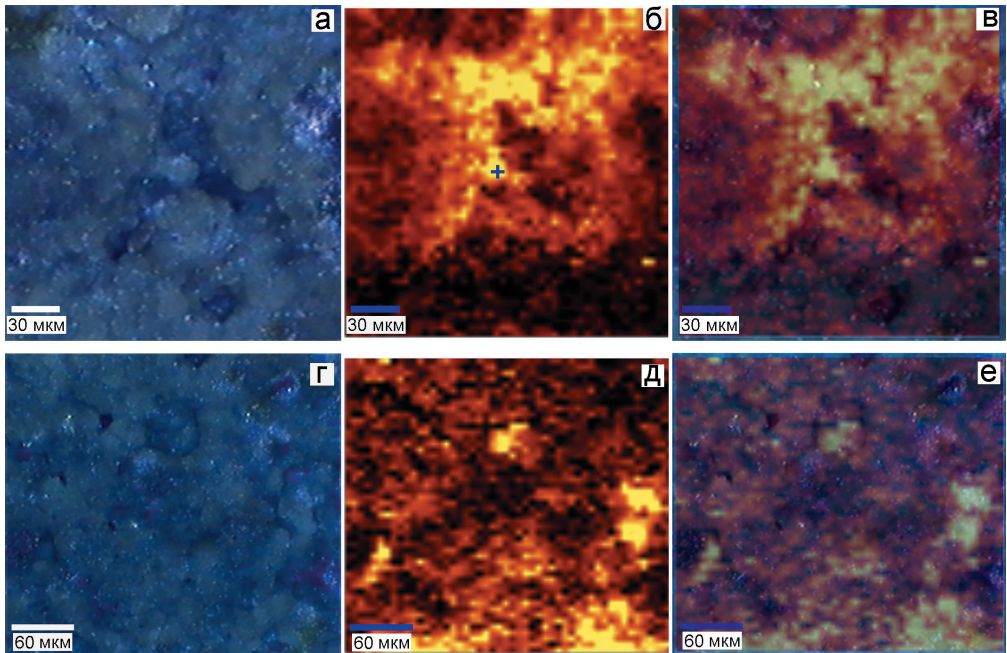


Рис. 2.4. Оптические изображения исследуемой области ПЭО-слоя, содержащего ингибитор коррозии (а, г); соответствующие 2D-карты распределения интенсивности 8HQ на поверхности покрытия (б, д); оптические изображения, совмещенные с 2D-картами (в, е). Символ «+» показывает точку на поверхности образца, в которой был снят спектр микрокомбинационного рассеяния, представленный на рис. 2.3 (нижняя кривая)

2D-карты распределения интенсивности 8HQ на пористом слое ПЭО-покрытия. 2500 спектров микрокомбинационного рассеяния света получено из двух различных зон защитного покрытия (каждая зона содержала 50×50 спектров, время интегрирования 1 с), представленных на оптических изображениях (рис. 2.4 а, г). Размер анализируемой области поверхности составил 200×200 и 320×280 мкм. 2D-карта распределения интенсивности построена с использованием фильтра, который применялся ко всем спектрам в диапазоне от 690 до 750 см^{-1} , что соответствует интенсивной полосе 8HQ при 717 см^{-1} (рис. 2.3).

Обе полученные карты (рис. 2.4 б, д) демонстрируют высокую интенсивность распределения 8HQ на поверхности ПЭО-покрытия (желто-оранжевые области), что также видно на оптических изображениях. Дополнительную информацию можно получить при наложении 2D-карты интенсивности на оптические изображения (рис. 2.4 в, е). Анализ данных показывает, что большая часть 8HQ адсорбируется на поверхности ПЭО-слоя (рис. 2.4 в), при этом некоторая часть ингибитора проникает также в поры защитного покрытия (рис. 2.4 е).

Таким образом, согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, 8HQ находился на поверхности и в порах ПЭО-покрытия в сорбированном состоянии.

Далее исследовали антикоррозионные свойства покрытий, обработанных 8-окси-хинолином.

Электрохимические свойства образцов с ингибиторсодержащими покрытиями

Традиционные электрохимические методы. Электрохимические свойства образцов с ингибиторсодержащими покрытиями (и, для сравнения, с базовым СФ-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. Для управления экспериментом использовали программное обеспечение CorrWare/Zplot, VersaSTUDIO, для обработки данных PDP, EIS и OCP – программное обеспечение CorrView/ZView. Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов.

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

Методом PDP образцы поляризовали начиная от потенциала $E = E_C - 300 \text{ мВ}$ до $E_C + 900 \text{ мВ}$. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Расчет основных коррозионных параметров по экспериментальным поляризационным кривым (рис. 2.5) был проведен с использованием алгоритма Левенберга–Маркварда (LEV) и уравнения Батлера–Фольмера (1.5).

Экспериментальные данные PDP (табл. 2.1) показывают улучшение защитных антикоррозионных свойств сплава магния с ингибиторсодержащим покрытием в сравнении с материалом не только без защитного слоя, но и с базовым ПЭО-покрытием. Значение плотности тока коррозии для покрытия, содержащего ингибитор 8HQ, составило

86 нА/см², что в 1000 раз меньше, чем для образца без защитного покрытия (53 мкА/см²), и почти в 10 раз меньше, чем для образца с базовым ПЭО-слоем (810 нА/см²). Образец сплава магния с покрытием, импрегнированным 8НҚ, имеет более положительный коррозионный потенциал и более высокое значение поляризационного сопротивления ($R_p = 420$ Ом·см²) в сравнении с образцами без защитного слоя ($R_p = 1,8$ Ом·см²) и с базовым ПЭО-покрытием ($R_p = 60$ Ом·см²). В табл. 2.1 также представлены Tafel-левские анодный, β_a , и катодный, β_c , углы наклона соответствующих линейных участков поляризационных кривых, рассчитанные с использованием метода LEV [200,201]. Значение хи-квадрата (χ^2) при расчете параметров не превышало 0,1, что можно объяснить неидеальной поверхностью исследуемого образца. Следует отметить, что поляризационное воздействие на исследуемый образец, реализуемое в процессе снятия РДР-кривой (рис. 2.5), было использовано в данном эксперименте для интенсификации коррозионного процесса.

Таблица 2.1

Основные электрохимические параметры образцов с различными поверхностными слоями

Образец	$ Z _{f=0,1\Gamma_{\text{гб}}}$ Ом·см ²	I_c , А/см ²	E_c , В	R_p , Ом·см ²	β_a , мВ/ декада	β_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.

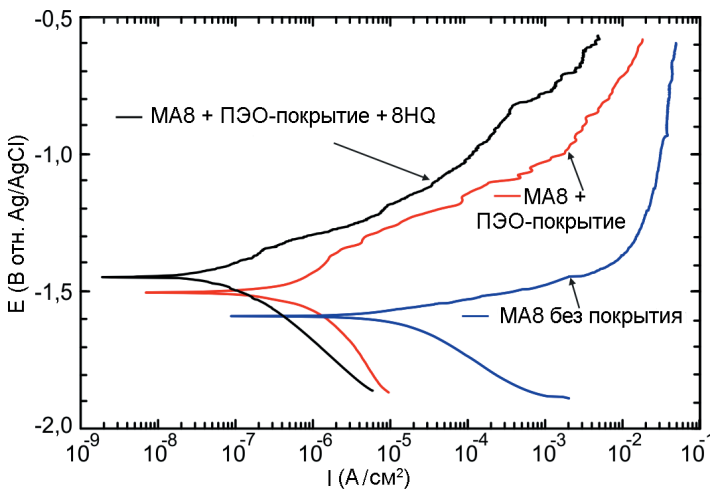


Рис. 2.5. Поляризационные кривые, записанные в 3% растворе NaCl, для сплава МА8 с поверхностными слоями различного уровня антикоррозионной защиты

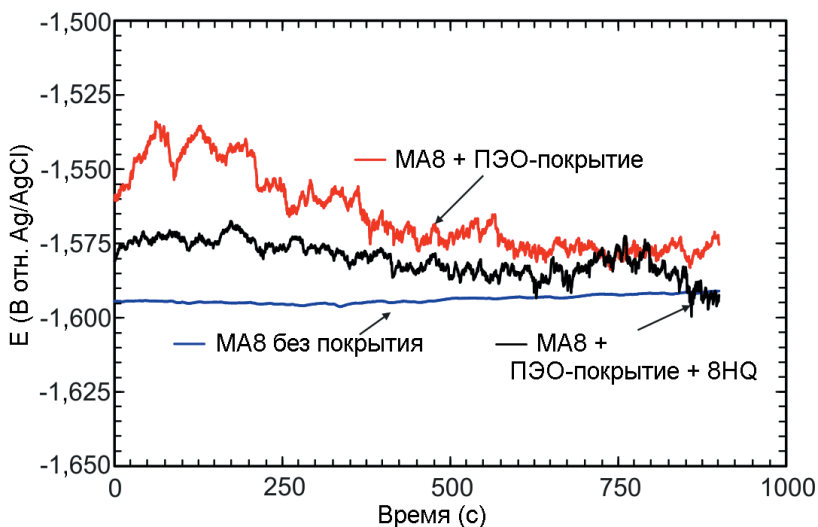


Рис. 2.6. Изменение электродного потенциала во времени (15 мин) в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием

Изменение электродного потенциала во время выдержки в 3% растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки представлено на **рис. 2.6**. Последнее значение потенциала поддерживалось потенциостатически при последующих измерениях методом EIS.

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

Спектры были получены в 3% растворе NaCl до (**рис. 2.7**) и после (**рис. 2.8**) потенциодинамической поляризации. Импедансные спектры содержат экспериментальные данные и теоретические кривые, описывающие экспериментальные результаты посредством ЭЭС (**рис. 2.9**). Теоретические кривые на рисунках 2.7 и 2.8 построены на основании рассчитанных параметров ЭЭС (**табл. 2.2**).

Электрохимические параметры поверхностной пленки образца без покрытия, а также пористого и беспористого слоев образцов с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием до и после проведения эксперимента потенциодинамической поляризации рассчитаны путем моделирования экспериментальных EIS-данных с использованием ЭЭС (**табл. 2.2**). Погрешность для расчетных значений основных параметров (CPE и R) эквивалентных электрических схем не превышала 5 %.

Рис. 2.7. EIS-спектры, полученные в 3% растворе NaCl до проведения потенциодинамической поляризации, для образцов сплава магния без покрытия, с ПЭО-покрытием и ингибиторсодержащим покрытием: (а) в виде диаграммы Найквиста, (б) в виде диаграмм Бode (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты). Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 2.2. Здесь и на других подобных диаграммах символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

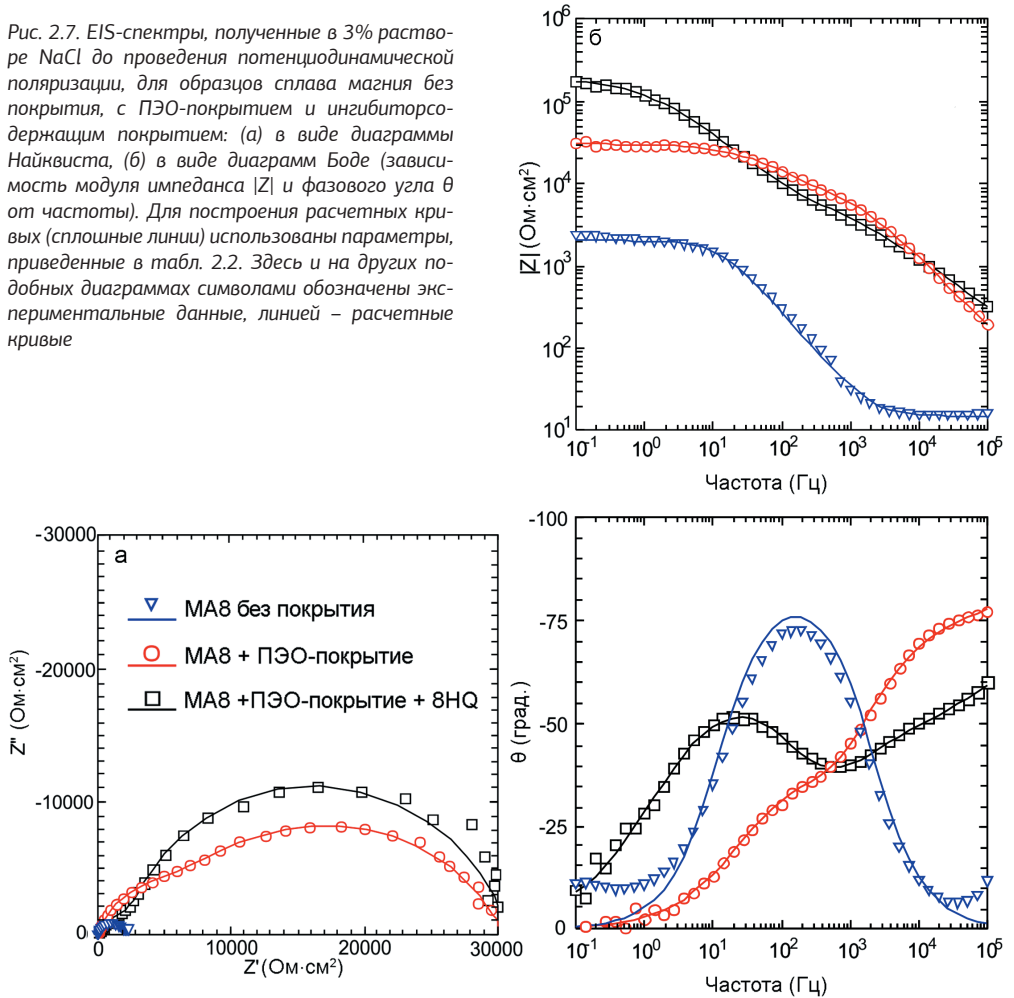
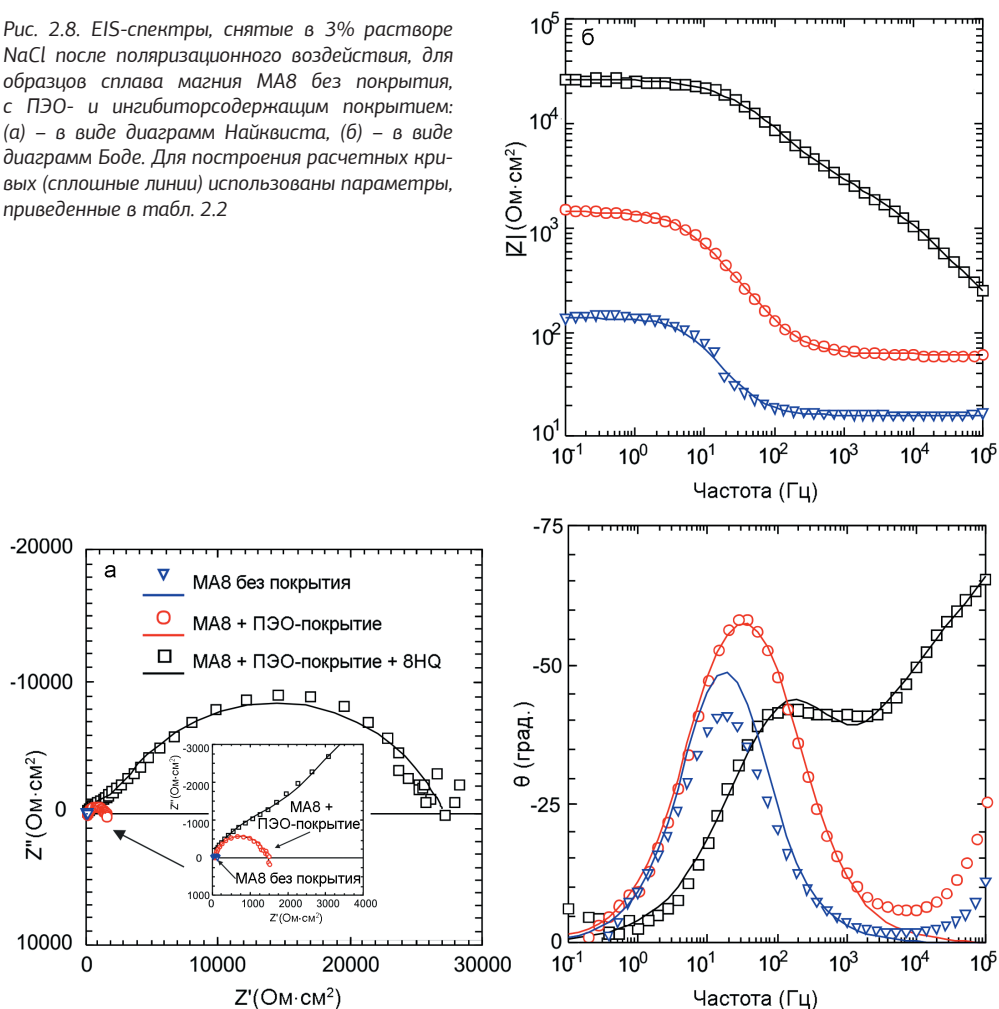


Таблица 2.2

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

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

Рис. 2.8. EIS-спектры, снятые в 3% растворе NaCl после поляризационного воздействия, для образцов сплава магния МА8 без покрытия, с ПЭО- и ингибиторсодержащим покрытием: (а) – в виде диаграмм Найквиста, (б) – в виде диаграмм Боде. Для построения расчетных кривых (сплошные линии) использованы параметры, приведенные в табл. 2.2



Анализ графиков зависимости модуля импеданса от частоты (диаграмма Боде, рис. 2.7б) подтверждает выводы, сделанные на основе результатов PDP-теста. Значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для образца с ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии, в 5,7 раза выше, чем для сплава магния с базовым ПЭО-покрытием, и на 2 порядка выше, чем для сплава без покрытия: $170\text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ против 30 и $1,9\text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ соответственно (табл. 2.1).

Зависимость фазового угла θ от частоты (диаграмма Боде, рис. 2.7б) указывает на изменение морфологии и гетерогенности материала при образовании композиционного ингибиторсодержащего покрытия.

Для образца без покрытия, за счет присутствия на поверхности естественно сформированной оксидно-гидроксидной пленки, импедансный спектр характеризуется одной временной константой (рис. 2.7б), описываемой ЭЭС с одной $R-CPE$ -цепочкой

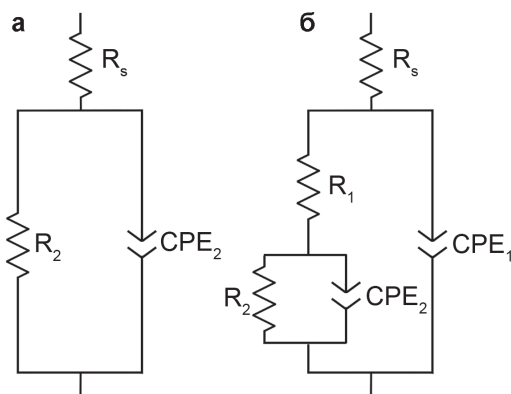


Рис. 2.9. ЭЭС, состоящие из одной R - CPE (а) и двух R - CPE (б) цепочек. R_s – сопротивление электролита. Схемы использовались для моделирования экспериментальных импедансных спектров (рис. 2.7 и 2.8) путем расчета оптимальных параметров (табл. 2.2)

(CPE – элемент постоянного сдвига фаз) (рис. 2.9а) [29]. Эквивалентные электрические схемы, предложенные в этой работе для электрохимического моделирования EIS-спектров, хорошо коррелируют с ЭЭС, используемыми различными научными группами [67,202–215].

В импедансном спектре базового ПЭО-покрытия две временные константы (рис. 2.7б). Первая, описывающая геометрическую емкость всего покрытия (учитывая его пористую часть), имеет максимум фазового угла при -75° и находится в диапазоне частот от 1 кГц до 0,1 МГц. Менее выраженная вторая временная константа, отражающая беспористую часть ПЭО-слоя, имеет максимум фазового угла при -40° и расположена в диапазоне частот 0,1–1 кГц. EIS-спектры базового и ингибиторсодержащего покрытия описаны с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$) с помощью последовательно-параллельной ЭЭС с двумя R - CPE -цепочками, где элементы R_1 - CPE_1 характеризуют пористую часть защитного слоя, в то время как элементы R_2 - CPE_2 связаны с беспористым слоем (ЭЭС на рис. 2.9б).

Для покрытия, содержащего ингибитор, вторая временная константа в EIS-спектре более выражена, обладает максимумом фазового угла при -50° на более низкочастотном участке (20 Гц) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Это связано с более высоким значением импеданса для ингибиторсодержащего покрытия, рассчитываемого по формуле (2.1) [216].

$$Z_{CPE} = 1 / [Q(j\omega)^n], \quad (2.1)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$); $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; n – экспоненциальный коэффициент, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \leq n \leq 1$); Q – коэффициент CPE , или постоянная CPE , являющийся частотно независимым параметром [217,218]. При $n = 1$, 0 или -1 Q вырождается до идеальной емкости (C), проводимости ($1/R$) и индуктивности (L) соответственно [32,67,201]. Использование элемента CPE в эквивалентной электрической схеме обусловлено неоднородностью исследуемой системы.

Рассчитанные значения параметров элементов ЭЭС (табл. 2.2) полностью согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (табл. 2.1). Тенденция снижения параметра Q элементов CPE_1 и CPE_2 у ингибиторсодержащего покрытия в сравнении с базовым означает, что вместе с увеличением геометрической

толщины покрытия, импрегнированного 8НҚ, и уменьшением диаметра пор возрастает толщина беспористого подслоя за счет осаждения частиц ингибитора коррозии внутри пористой части защитного покрытия. Увеличение сопротивления электролита в порах (R_1) говорит о сокращении диаметра каналов пор и общем уменьшении количества дефектов на поверхности покрытия. Отклонение величины параметра n в табл. 2.2 от единицы описывает уровень гетерогенности сформированных слоев.

После проведения потенциодинамической поляризации образцов, активирующей анодное растворение, величина модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0,1$ Гц (рис. 2.8б), составила для образца с ингибитором $26 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, что значительно превышает величину данного параметра для образцов без защитного слоя ($0,13 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) и с базовым ПЭО-слоем ($1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$). Это дополнительно свидетельствует о сохранении повышенных защитных свойств ингибиторсодержащего покрытия после коррозионного воздействия в результате анодной поляризации.

EIS-спектры, представленные на диаграмме Бode (рис. 2.8б), для базового ПЭО-слоя имеют одну ярко выраженную временную константу, что связано с деструкцией беспористого слоя покрытия в процессе поляризационного воздействия. Импедансный спектр можно моделировать с использованием последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемы, включающей две R - CPE -цепочки (рис. 2.9б), однако при этом точность расчета (χ^2) снижается: $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$ для ЭЭС с одной R - CPE -цепочкой (рис. 2.9а), $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-2}$ для ЭЭС с двумя R - CPE -цепочками (рис. 2.9б).

Для ингибиторсодержащего покрытия после поляризации EIS-спектр по-прежнему характеризуется двумя временными константами, что свидетельствует о более высоком коррозионном сопротивлении данного защитного слоя в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Частотный диапазон для второй временной константы, имеющей максимум фазового угла при -44° , перемещается в направлении более высокой частоты (100 Гц), что говорит о снижении величины импеданса для самовосстанавливающегося защитного слоя в результате PDP-теста. Полное сопротивление (R_1+R_2) после поляризационного воздействия для базового ПЭО-слоя снижается более чем в 30 раз (с 29 до $0,86 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$), а для ингибиторсодержащего покрытия практически не изменяется ($32 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ до поляризации и $29 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ после) (табл. 2.2). Величина полного сопротивления переменному току (модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $0,1$ Гц) после потенциодинамической поляризации снижается, однако по-прежнему остается на 2 порядка выше для сплава с ингибиторсодержащим покрытием по сравнению с необработанным сплавом. Это свидетельствует о наличии у покрытия, импрегнированного 8НҚ, дополнительных защитных свойств, активирующихся при интенсивном коррозионном воздействии агрессивной среды и препятствующих значительной деградации образца.

Значение эффективности действия ингибитора ($ЭИ$), рассчитанное по формуле (1.6), было равно 75 %.

Для установления скорости коррозионной деградации с помощью волюмометрического анализа образцы размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм (общая площадь поверхности $2,6 \text{ см}^2$) выдерживали в коррозиметре, заполненном 3% раствором NaCl. Скорость деградации для образцов с импрегнированным 8-оксихинолином защитным покрытием, оцененная согласно уравнению (1.1), через 40 сут пребывания в 3% растворе хлорида натрия, была равна $0,117$ мм/год, для сплава с базовым ПЭО-покрытием – $0,141$ мм/год, а для сплава МА8 без защитного слоя – $1,038$ мм/год. Сравнение этих величин указывает на сниже-

ние коррозионной активности на порядок для сплава магния с покрытием, содержащим 8НQ, относительно образца без покрытия и на 17 % – относительно образца с базовым ПЭО-слоем.

Таким образом, разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава ингибиторсодержащего защитного покрытия. Импрегнация ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах. Покрытие, содержащее ингибитор, проявляет улучшенные защитные свойства ($R_p = 420 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; $I_C = 86 \text{ нА/см}^2$) при воздействии коррозионно-активной хлоридсодержащей среды. Плотность тока коррозии для такого покрытия на 3 порядка ниже, а значение модуля импеданса на 2 порядка выше, чем для образца без покрытия. Результаты анализа электрохимических параметров пористой и беспористой частей антикоррозионного слоя, рассчитанных до и после поляризации, свидетельствуют о высоких защитных свойствах ингибиторсодержащего покрытия. Данные свойства проявляются и при интенсивном коррозионном воздействии 3% раствора NaCl, они предотвращают значительное разрушение материала. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными различными научными группами, работающими с такими ингибиторами коррозии, как 8-оксихинолин [69,70,72,73,75,219].

2.3 Локальная коррозия сплава с самовосстанавливающимся покрытием, содержащим искусственно созданный дефект: 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 [163,220–225]. Поэтому исследование защитных свойств покрытия с искусственно сформированным дефектом в присутствии ингибитора коррозии является лучшим способом для понимания и детального изучения кинетики и механизма процесса самовосстановления поверхностных слоев. Для этих исследований была использована система SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). Технологии SVET/SIET позволяют получить детальную информацию о процессе коррозии на границе раздела гетероструктура/электролит и защитных свойствах покрытия [226–230].

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 $(58,3 \pm 0,5) \text{ мВ/pH}$. Образцом служила пластина ($2 \times 1 \times 0,2 \text{ см}$) магниевого сплава МА8 с покрытием, установленная на полимерной таблетке. Исследуемая область образцов варьировала в зависимости от режима съемки и не превышала 16 мм^2 (после изоляции воском). Все образцы были исследованы в 0,05 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 (7 сут).

Эффективность активной антикоррозионной защиты, обеспечиваемой ингибиторсодержащими покрытиями, определяли в области искусственно созданного дефекта. Дефекты формировали для инициации локальной коррозионной активности и мониторинга процесса деградации при погружении материала в агрессивный раствор NaCl [24,223,231].

Дефект на поверхности базового и самовосстанавливающегося покрытий был сформирован в виде царапины (рис. 2.10) с помощью алмазного конусного индентора Роквелла с углом 120° и сферическим закруглением радиусом 200 мкм при вершине, при постоянной скорости перемещения индентора 1 мм/мин и нагрузке 8 Н (установка Revetest Scratch Tester, CSM Instruments, Швейцария). Для полной сопоставимости полученных результатов геометрические пропорции царапины (глубина, длина и ширина) на ингибиторсодержащем покрытии и базовом ПЭО-слое были идентичны: длина 2 мм, глубина царапины, установленная профилометром, 20 мкм, ширина 250 мкм.

Морфология поверхности и толщина полученного композиционного покрытия исследованы с помощью СЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения (рис. 2.11). Поперечное сечение покрытия готовили методом шлифовки и полировки образца на установке Tegamin-25 (Struers, Дания). Пластины образцов были закреплены с помощью эпоксидной смолы Specifix. После предварительной обработки поверхности наждачной бумагой с уменьшением абразива из SiC до 15 мкм образец шлифовали на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм, а затем полировали последовательно на дисках MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм

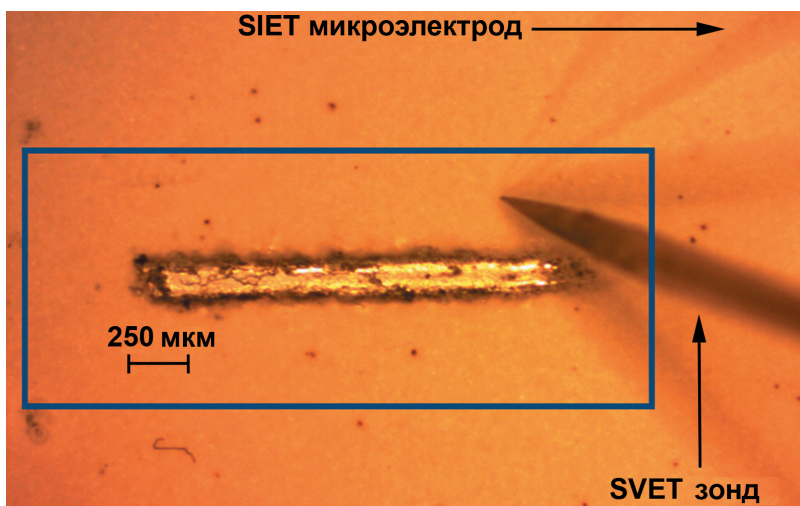


Рис. 2.10. Искусственный дефект на поверхности базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8. Контуром обозначена исследуемая область

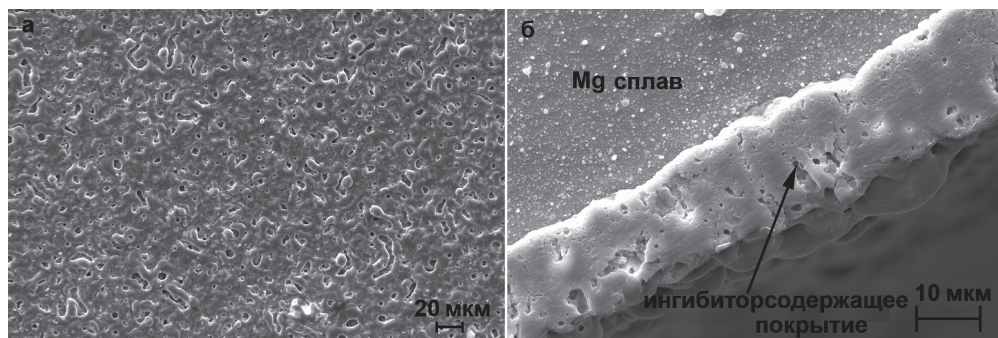


Рис. 2.11. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) ингибиторсодержащего покрытия. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40

алмазных суспензий соответственно. В качестве охлаждающей и смазочной жидкости для шлифовки и полировки применяли DP-Lubricant brown. После завершения процесса полировки образцы промывали деионизированной водой, обезжировали этанолом и высушивали на воздухе. Все расходные материалы для шлифовки и полировки произведены компанией Struers (Дания).

Установлено, что после введения в пористую часть покрытия ингибитора коррозии его средняя толщина, 16 мкм, не изменилась. Поверхность композиционного покрытия является однородной, имеет поры, которые служат контейнерами для ингибитора.

Чтобы оценить степень подавления коррозионной активности в области дефекта на ингибиторсодержащем покрытии на микроуровне, были проведены локальные электрохимические измерения [166].

В области с дефектом на базовом ПЭО-покрытии процесс коррозии начался сразу после взаимодействия дефектной области с 0,05 М раствором NaCl. Спустя 2 ч пребывания образца в агрессивной среде методом SVET зафиксирована локальная анодная зона (зона с высокими значениями плотности тока) в левой части дефектной области (рис. 2.12).

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

По данным SVET, для магниевых сплавов с дефектом на базовом ПЭО-слое (рис. 2.12а) спустя 2 ч экспонирования в коррозионной среде максимальная разница значений плотности тока ($\Delta j_{лок}$) между катодными (областями с низкими значениями плотности тока) и анодными зонами составила 100 мкА/см². Для образца с ингибиторсодержащим покрытием активацию коррозионного процесса на правом участке дефектной области зарегистрировали спустя 4 ч экспонирования образца в хлоридсодержащей среде (рис. 2.12б). Было установлено формирование анодной зоны. Разность плотности тока между катодной и анодной зонами была равна $\Delta j_{лок} = 3,2$ мкА/см² (рис. 2.12б).

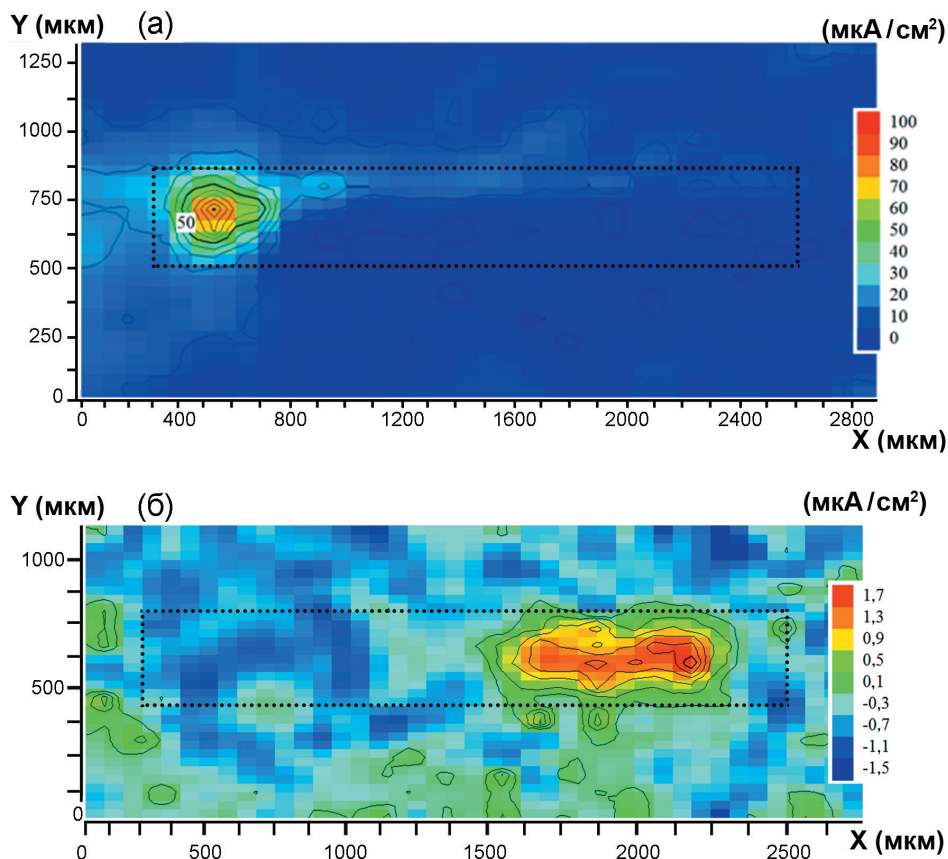


Рис. 2.12. Карты SVET, отражающие распределение локальной плотности тока по поверхности: (а) базового ПЭО-покрытия с дефектной областью спустя 2 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. (б) самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Красно-оранжевая зона – анодная область с более высокими значениями плотности тока. Исследуемая зона отмечена контуром на рис. 2.10. Область царапины обозначена пунктиром

Мы видим, 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.

Спустя 30 ч выдержки у образца с ингибиторсодержащим покрытием локальная плотность тока в зоне дефекта возрастает до 6 мкА/см² (рис. 2.13). Интенсификация коррозионной активности наблюдается по всему дефектному участку (зеленая, желтая и красная зоны) с локализацией анодной области в левой части царапины (желтая область).

Следует отметить, что у образца с базовым ПЭО-покрытием через 18 ч экспонирования 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

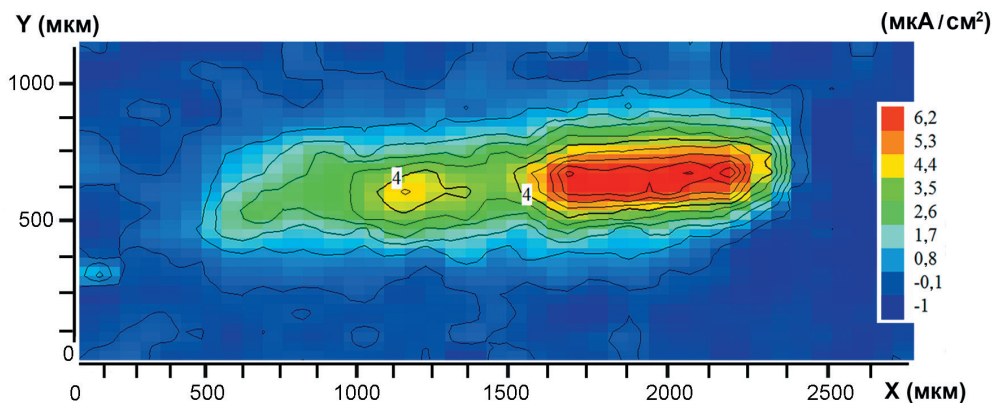


Рис. 2.13. Карта SVET по распределению значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в ПЭО-покрытии, пропитанном ингибитором коррозии, спустя 30 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Процесс коррозии начал развиваться более интенсивно по всей длине дефекта

коррозионного разрушения материала, состоящей преимущественно из $Mg(OH)_2$. Теоретически это снижение могло быть также обусловлено снижением чувствительности метода SVET к определению локальной плотности тока из-за того, что с увеличением глубины дефектной области в результате интенсивного растворения магниевого сплава увеличивается расстояние между зондом и поверхностью образца. Однако с помощью технологии SIET, обладающей более высокой чувствительностью для установления коррозионного поведения материала на микроуровне, было зафиксировано изменение значений локального pH.

Методом SIET на базовом ПЭО-покрытии в области царапины было зарегистрировано формирование микрогальванопары спустя 2 ч воздействия агрессивной среды на образец (рис. 2.14). Правая часть дефектной зоны выступает в роли локального катода (область с более высокими значениями pH), левая – в роли локального анода (область с меньшими значениями pH).

Реакция восстановления водорода из воды является основным катодным процессом (1.7), приводящим к локальному подщелачиванию среды, в результате чего, согласно данным SIET, pH раствора повышается до 12,6.

В анодной области реализуется окисление магниевого сплава (1.8). Снижение pH в локальной анодной зоне до значения < 8 (рис. 2.14) объясняется реакцией растворения и гидролиза магния (1.9).

После 30 ч выдержки образца процесс коррозии на поверхности базового ПЭО-слоя, согласно данным SIET, начал равномерно развиваться по всей зоне дефекта (рис. 2.15). Значения pH во всей зоне дефекта были менее 8, т.е. вся эта область была анодной.

Учитывая, что величина pH в дефектной зоне базового ПЭО-слоя достигает 12 в начальный момент времени (рис. 2.14), в самозалечивающемся покрытии ингибитор коррозии, адсорбированный на поверхности и в порах близлежащего неповрежденного ПЭО-слоя, будет интенсивнее растворяться и взаимодействовать с ионами Mg^{2+} , так как растворимость $8HQ$ увеличивается в щелочных средах [24,32].

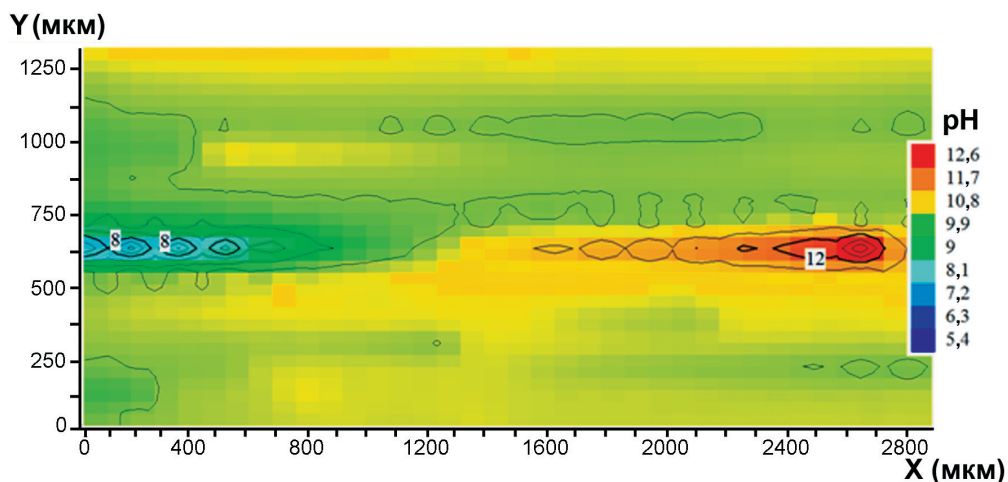


Рис. 2.14. Карта SIET по распределению значений локального pH на поверхности базового ПЭО-покрытия с дефектной зоной спустя 2 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl. Произошло формирование микрогальванопары. Красно-оранжевая зона – катодная область, синяя – анодная

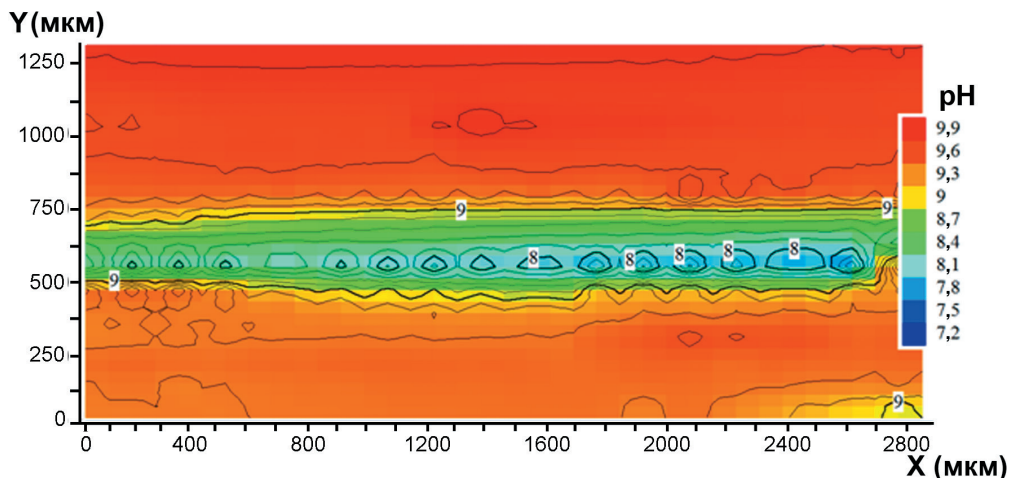
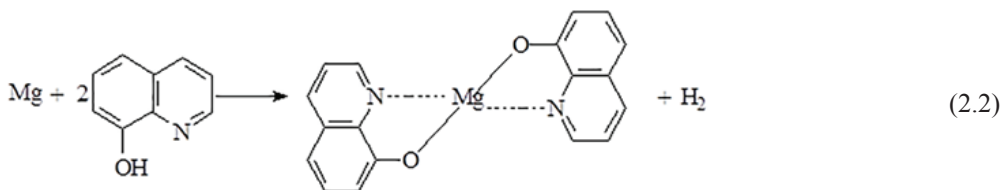


Рис. 2.15. Карта SIET по распределению pH на поверхности образца с дефектом в базовом ПЭО-покрытии спустя 30 ч пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl. Вся зона дефекта стала анодной (синяя область)

8-оксихинолин слабо растворим в водных растворах при $\text{pH} = 7$ и в результате импрегнации им ПЭО-слоя осаждается на поверхности и в порах покрытия, где находится в исходном состоянии. Изменения pH в зоне дефекта – в анодной (1.8, 1.9) и катодной областях (1.7) – повышают растворимость 8HQ и обеспечивают его взаимодействие с ионами Mg^{2+} (обобщенная реакция 2.2).

Химическая реакция 8HQ с ионами магния реализуется после повреждения покрытия (формирования микродефектов) в ходе процесса коррозии. Повышение защит-

ных свойств ингибиторсодержащего покрытия обусловлено формированием внутри-комплексного малорастворимого хелатного соединения, а именно оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, защищающего ПЭО-слой от прямого коррозионного воздействия агрессивной среды.



Спустя 4 ч выдержки образца с самозалечивающимся покрытием в 0,05 М растворе NaCl методом SIET в области царапины (анодный участок) было зарегистрировано более высокое значение pH по сравнению с бездефектным участком (катодными областями) покрытия (рис. 2.16а). Полученный результат вызван реакцией ионов Mg^{2+} , выделившихся при анодном процессе деструкции сплава (1.8), с адсорбированным в порах и на поверхности защитного слоя 8-оксихинолином по реакции (2.2). Высокие значения pH объясняются присутствием ионов OH^- , образованных при катодном процессе коррозии магния (1.7). Взаимодействие ионов магния с 8HQ по реакции (2.2) создает избыток несвязанных гидроксид-ионов в зоне дефекта, в то время как на поверхности базового ПЭО-покрытия (без 8HQ) ионы Mg связывают гидроксид-ионы и, следовательно, не могут предотвратить снижение pH (1.9). Следует отметить, что основными химическими реакциями, реализующимися в хлоридсодержащих средах в процессе коррозии и самозалечивания, являются (1.7–1.9, 2.2). В таких средах в области дефекта могут происходить и другие химические реакции, но, согласно литературным данным [232,233] и результатам предыдущих исследований [190], эти реакции не оказывают существенного влияния на основной процесс коррозии магния и его сплавов.

Невысокая величина $\Delta pH = 0,6$ между точками экстремума в анодной и катодной зонах сплава с самозалечивающимся покрытием (рис. 2.16а) при экспонировании в 0,05 М растворе NaCl по сравнению с начальным значением $\Delta pH = 7,2$ для базового ПЭО-покрытия (рис. 2.14) указывает на снижение интенсивности процесса коррозии на образце с ингибиторсодержащим покрытием. Данный результат обусловлен взаимозависимостью параллельных реакций (1.7) и (1.8): при медленном окислении магния (1.8) за счет импрегнирования 8HQ в покрытие скорость эмиссии OH^- в коррозионную среду (1.7) также не будет высокой и, соответственно, повышение pH среды будет оставаться несущественным.

Судя по значениям локального pH, полученным методом SIET после 30 ч выдержки образца, электрохимическая активность в зоне дефекта ингибируется 8-оксихинолином, так как в зоне царапины по-прежнему регистрируется подщелачивание среды (рис. 2.16б). Отметим, что на этом этапе выдержки образца в результате аккумуляции OH^- верхний предел pH увеличился всего на 0,77 по сравнению с таковым для образца через 4 ч пребывания в растворе: 9,73 (рис. 2.16б) против 8,96 (рис. 2.16а). Величина $\Delta pH = 0,56$ против $\Delta pH = 2,7$ для сплава с базовым ПЭО-покрытием свидетельствует о более низкой скорости коррозионных деструктивных процессов (реакции 1.7, 1.8) в области дефекта самозалечивающегося покрытия (рис. 2.17).

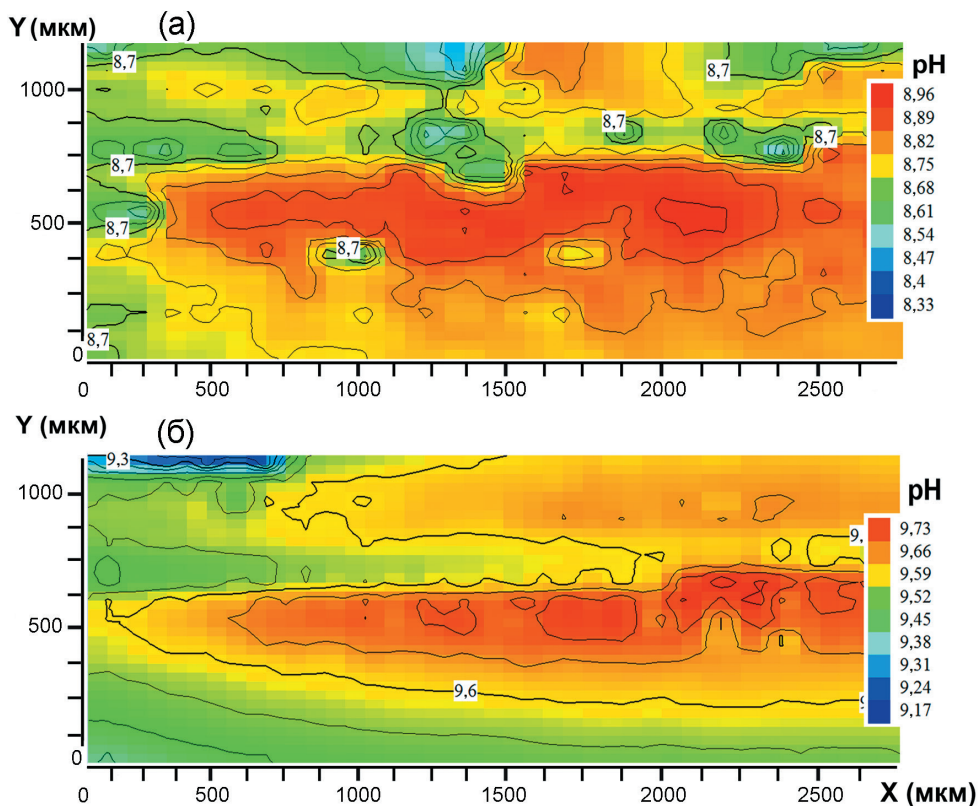


Рис. 2.16. Карты SIET по распределению значений локального pH на поверхности самозалечивающегося покрытия с дефектной областью спустя 4 ч (а) и 30 ч (б) пребывания в 0,05 М растворе NaCl. Катодные зоны отмечены синим, зеленым и желтым цветом. Анодная зона – область с более высокими значениями pH

Таким образом, с использованием технологии SVET/SIET было зафиксировано и доказано подавление процесса коррозии сплава магния за счет участия 8HQ в формировании дополнительного защитного слоя $Mg(8HQ)_2$ в области дефекта на начальной стадии коррозионного процесса.

Деградикация локальной анодной зоны, установленная методами SVET и SIET для образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 2.12а, 2.14), подтверждена данными оптической микроскопии (рис. 2.17а, левая часть зоны дефекта). Сопоставляя оптические изображения образцов с покрытиями после 24 ч пребывания в хлоридсодержащем растворе (рис. 2.17), можно заключить, что покрытие с ингибитором подверглось коррозионной деградации незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Наибольшая деструкция наблюдается в правой области зоны дефекта (рис. 2.17б), что согласуется с результатами SVET (рис. 2.12б, 2.13): на данном участке была зафиксирована зона локальной анодной активности, характеризующаяся высокими значениями локальной плотности тока.

Как следует из результатов, полученных методом SVET (рис. 2.18), в локальной анодной зоне искусственно сформированного дефекта на поверхности ингибиторсо-

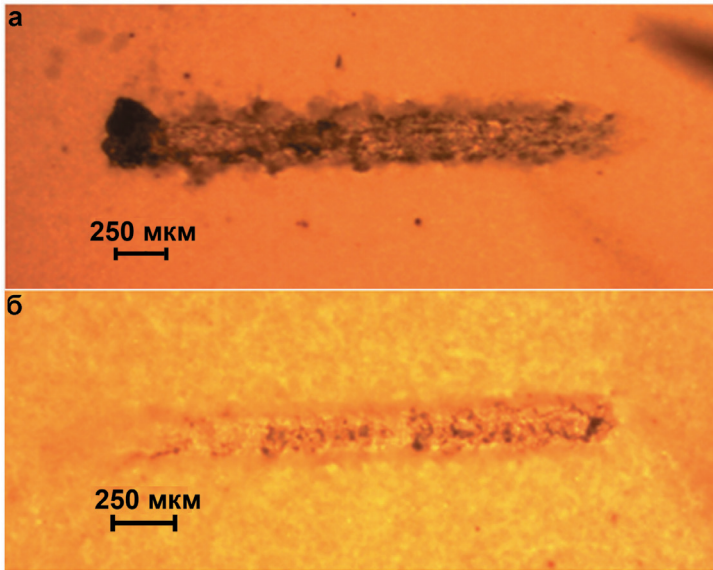


Рис. 2.17. Оптическое изображение поверхности образцов с дефектом в базовом ПЭО-слое (а) и в самозалечивающемся покрытии (б) спустя 24 ч пребывания в 0,05 М растворе NaCl

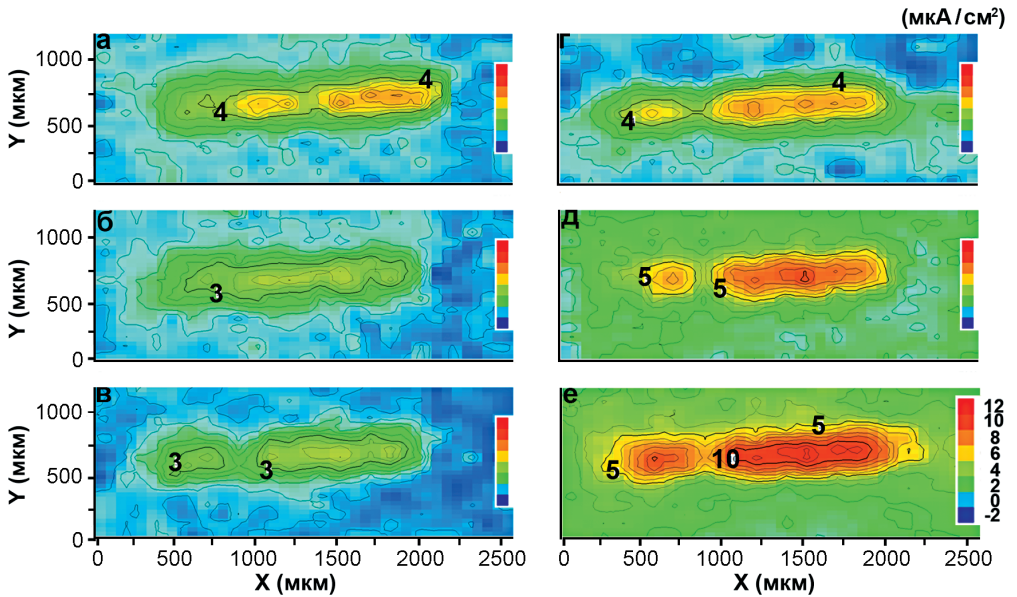


Рис. 2.18. Картирование методом SVET, представляющее динамику распределения значений локальной плотности тока по поверхности образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после пребывания в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). С увеличением времени выдержки образца увеличиваются значения плотности тока в локальной анодной области дефекта (центральная часть карт)

держашего покрытия наблюдается постепенное увеличение коррозионной деградации (увеличение плотности тока со временем выдержки). Тем не менее максимальная плотность тока для данного покрытия спустя 7 сут выдержки достигает всего 12 мкА/см^2 , в то время как для образца с базовым ПЭО-слоем уже после 2 ч пребывания в агрессивной среде локальная плотность тока в зоне дефекта была 100 мкА/см^2 (рис. 2.12а). Таким образом, в результате импрегнирования покрытия ингибитором интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности покрытия снизилась в сравнении с базовым ПЭО-слоем в 8 раз.

Динамика распределения значений локального pH по поверхности ингибиторсодержащего покрытия в течение 7 сут выдержки образца в коррозионно-активной среде (рис. 2.19) свидетельствует о том, что процесс коррозии продолжает подавляться активным действием 8НQ даже после недельной выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Зона дефекта по-прежнему является более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью образца. Величина ΔpH по поверхности образца равна 1,2, что указывает на реализацию эффекта самозалечивания в области искусственно сформированного дефекта после 7 сут пребывания в агрессивной среде. Для ПЭО-покрытия, не импрегнированного ингибитором коррозии, спустя 2 ч выдержки в 0,05 М растворе хлорида натрия величина ΔpH была в 6 раз выше, т.е. 7,2.

SVET/SIET-данные согласуются с результатами оптической микроскопии (рис. 2.20), отражающими частичную деструкцию магниевого сплава в области дефекта в результате агрессивного действия хлоридсодержащей среды. В ходе выдержки образца область коррозионного разрушения увеличивается, тем не менее скорость деграда-

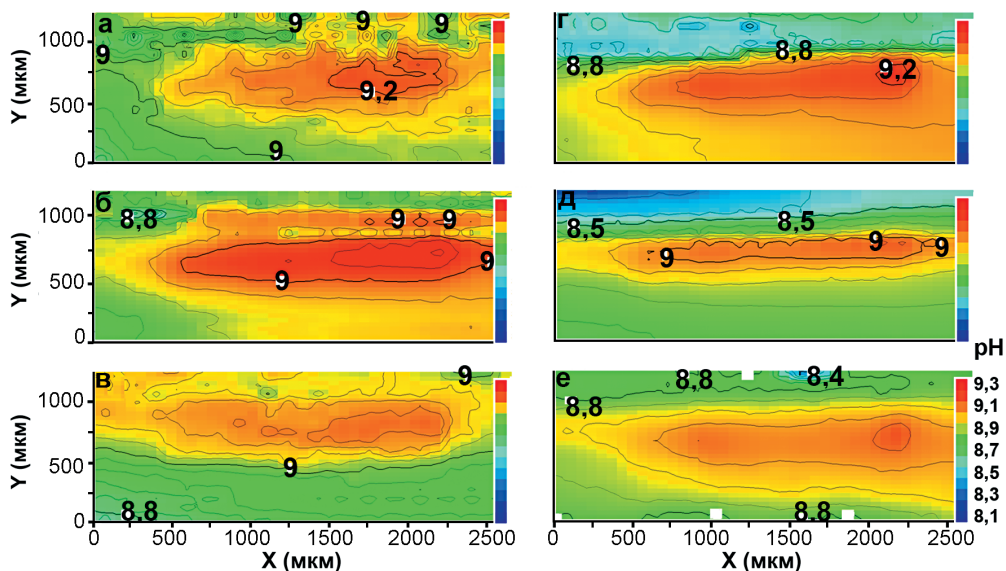


Рис. 2.19. Карты SIET, представляющие динамику распределения значений локального pH для образца с дефектом в самозалечивающемся покрытии после выдержки в 0,05 М растворе NaCl в течение: 2 сут (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 сут (е). Зона дефекта (центральная часть карт SIET) стала более щелочной (красный цвет) по сравнению с неповрежденной частью покрытия

ции сплава с ингибиторсодержащим покрытием существенно ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием (рис. 2.17а).

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.

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 8-оксихинолином, в результате чего коррозионная активность материала существенно снижается и сохраняется на невысоком уровне в ходе длительного эксплуатационного периода материала. Этот вывод сделан на основе PDP- и EIS-экспериментов, тестов на определение объема выделившегося водорода, SVET/SIET-измерений.

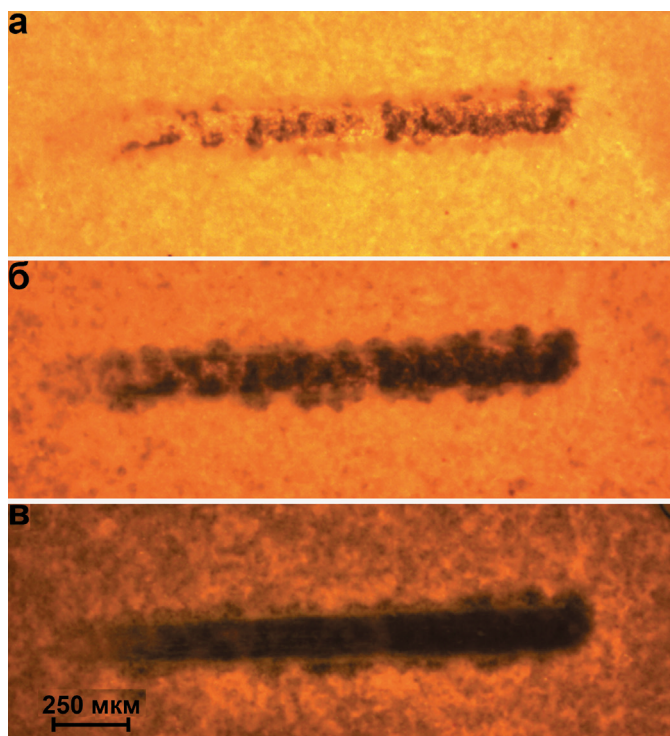


Рис. 2.20. Фотографии, отражающие коррозионное разрушение в области дефекта на образце с самозалечивающимся покрытием после пребывания образца в 0,05 М растворе NaCl в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) сут

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

2.4 Композиционные покрытия нового поколения с функцией активной антикоррозионной защиты

Выше показано, что морфология ПЭО-покрытия позволяет модифицировать оксидный слой ингибиторами, способствующими существенному улучшению антикоррозионных свойств изделия в целом. Описано формирование на сплаве магния МА8 методом ПЭО в силикатно-фторидном электролите самозалечивающегося покрытия и последующего импрегнирования его пористой части ингибитором коррозии [1,24,32]. Установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав 8-оксихинолина, а также предложен механизм самовосстановления.

Для повышения коррозионных характеристик полученного покрытия и предотвращения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора ранее была предложена дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8HQ ПЭО-покрытии [234]. Такой слой должен 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.

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

Для оценки эффективности влияния ингибитора на антикоррозионные свойства защитных слоев предварительно сформировали две группы образцов с ПЭО-покрытиями. Первая получена оксидированием в силикатно-фторидном (СФ) электролите по методике, описанной в разделе 2.2. Вторая – в электролите, содержащем глицерофосфат каль-

ция, фторид натрия и метасиликат натрия (ГФ-электролит), по методике, представленной в главе 1, разделе 1.2.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе все образцы с ПЭО-слоем на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина (ПЭО+8HQ) согласно методике в разделе 2.2.

Затем поры ингибиторсодержащего покрытия контролируемо запечатывали полимером. Были сформированы два вида гибридных (содержащих ингибитор и полимер) (ГП) покрытий.

Первый – с использованием 15%-й суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Forum[®], Россия) в изопропанолем методом погружения (dip-coating method) образца (вертикальное расположение) с последующей термообработкой. УПТФЭ получен в процессе термического разрушения фторопластовых отходов методом термоградиентного синтеза в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [29]. Для увеличения смачиваемости частиц УПТФЭ и стабилизации суспензии в суспензию добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество (ОП-10, 8 г/л). 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 (1x) и трехкратную (3x) обработку: ГП-8HQ+УПТФЭ(1x) и ГП-8HQ+УПТФЭ(3x).

Второй вид гибридного покрытия (ГП-8HQ+ПВДФ) получали также методом погружения (путем однократного окунания) с применением 6% раствора поливинилиденфторида (ПВДФ) (МТИ Corporation, США) в N-метил-2-пирролидоне (C₄H₉NO). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 °С в течение 120 мин и охлаждали до 25 °С. Для определения эффективности действия ингибитора коррозии были также созданы образцы с покрытиями, не импрегнированными 8HQ: ПЭО, ПЭО+УПТФЭ(1x/3x) и ПЭО+ПВДФ.

Морфология и элементный состав покрытий

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

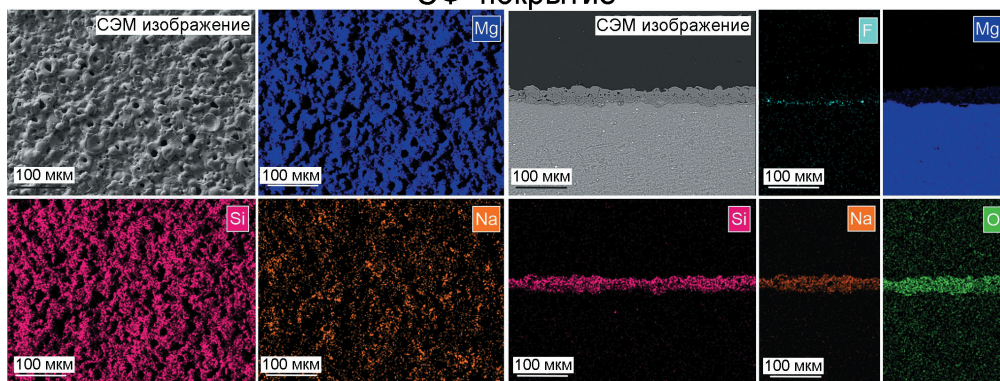
По данным *СЭМ-ЭДС-анализа*, СФ-покрытие по сравнению с ГФ-покрытием имеет более плотную структуру с меньшим количеством пор меньшего размера (**рис. 2.21**). Средний размер пор 9 ± 3 и 18 ± 4 мкм, а средняя толщина покрытия – 32 ± 4 и 81 ± 14 мкм для СФ- и ГФ-покрытий соответственно. В оксидном слое, полученном в СФ-электролите, высокое содержание кремния, натрия и магния. Эти элементы равномерно распределены по поверхности и по толщине покрытия. Наличие тонкой полосы фтора вблизи подложки является результатом активации поверхности магниевого сплава ионами F⁻ в процессе окисления и образования MgF₂. Основу ГФ-покрытия составляют кальций, фосфор, магний, кремний и натрий. Эти элементы распределены по всей толщине защитного слоя.

Обработка ПЭО-покрытия 8-оксихинолином изменяет морфологию верхнего слоя. Внешний вид цветковидных структур на поверхности видим на **рис. 2.22**. Наличие

углерода на поверхности и в порах указывает на присутствие 8HQ в самой верхней части покрытия, а также на его проникновение в пористую часть ПЭО-слоя в результате продолжительного процесса импрегнирования покрытия. При этом 8HQ не оказывает отрицательного воздействия на микроструктуру ПЭО-покрытия и не приводит к его разрушению. Более того, формирование кристаллических структур на поверхности ПЭО-слоя после ингибирования 8HQ способствует повышению однородности поверхности, о чем свидетельствует распределение хелатирующего агента в порах и микродефектах.

Чтобы установить влияние обработки полимером на морфологию ПЭО-покрытия, провели СЭМ/ЭДС-анализ образцов ГП-8HQ+УПТФЭ(3х) и ГП-8HQ+ПВДФ. Анализ показал, что поверхность защитных слоев на базовых ПЭО-покрытиях обоих типов (СФ- и ГФ-электролит) в результате полимерной обработки становится более гладкой

СФ-покрытие



ГФ-покрытие

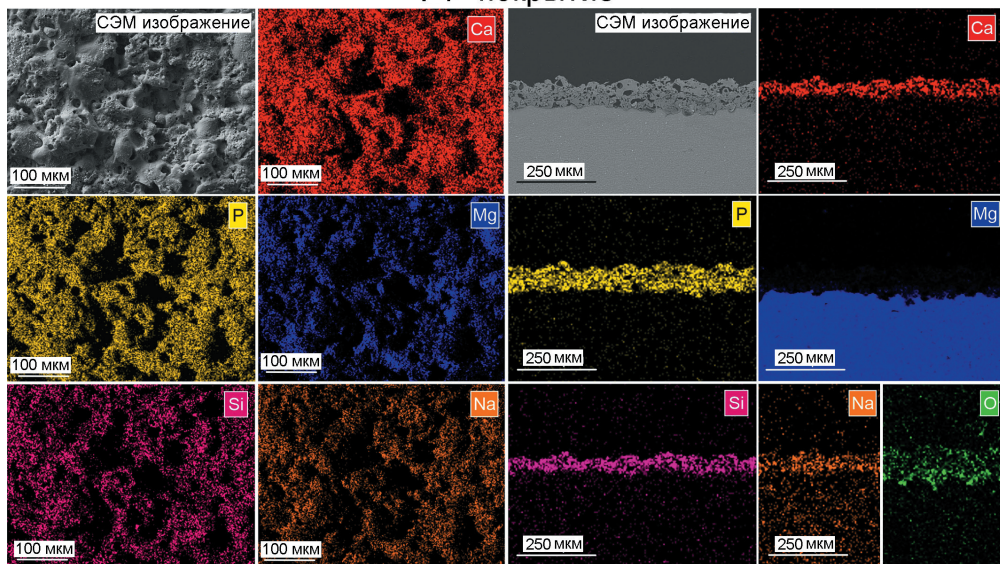


Рис. 2.21. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с базовым ПЭО-покрытием, сформированным в СФ-/ГФ-электролите

(рис. 2.23). Большая часть пор покрытия запечатана УПТФЭ, что подтверждается наличием большого количества фтора и углерода на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя. Однако наличие кальция в виде круглых участков на поверхности ГФ-пленки свидетельствует о том, что в результате сложной морфологии ПЭО-покрытия слой УПТФЭ не является сплошным и однородным. Это может способствовать более быстрой эмиссии 8Hq и, возможно, лучшим защитным свойствам композиционного ГФ-покрытия с УПТФЭ на начальной стадии коррозионного процесса по сравнению с соответствующим типом защитного СФ-слоя.

Импregnация пор покрытия при помощи ПВДФ также повышает однородность поверхности (рис. 2.24). Подобно УПТФЭ, ПВДФ-обработка ГФ-покрытия обеспечивает

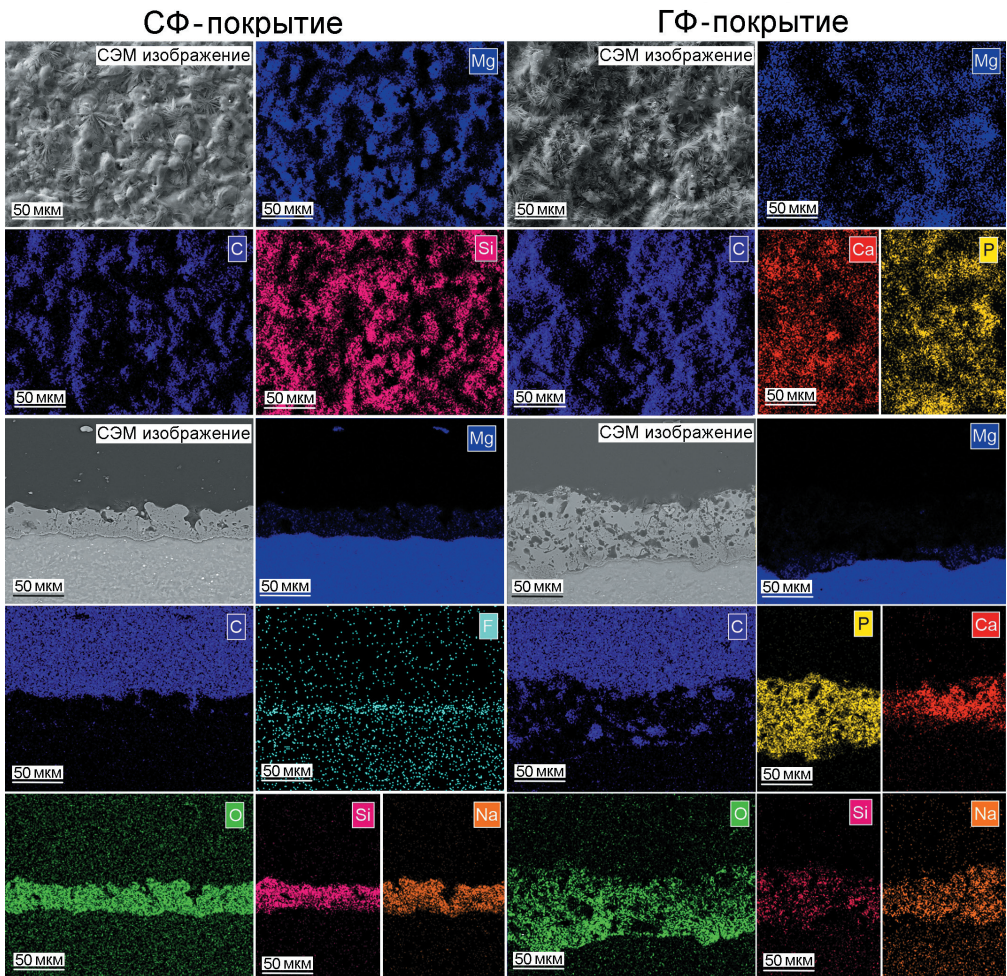


Рис. 2.22. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием (ПЭО+8Hq), сформированным в СФ-/ГФ-электролите

проникновение коррозионной среды к оксидному слою через поры в полимерном слое, но в случае СФ-покрытия существенно снижает шероховатость поверхности.

Таким образом, обработка поверхности ПЭО-покрытия ингибитором коррозии и полимерным материалом, запечатывающим поры ПЭО-покрытия как активные центры возможного питтингообразования при выдержке в агрессивной среде, усиливает антикоррозионную защиту. Для оценки антикоррозионных свойств сформированных покрытий, а также для установления различий в уровне барьерных свойств, достигаемых посредством обработки покрытия УПТФЭ и ПВДФ, необходимо провести исследование образцов электрохимическими методами.

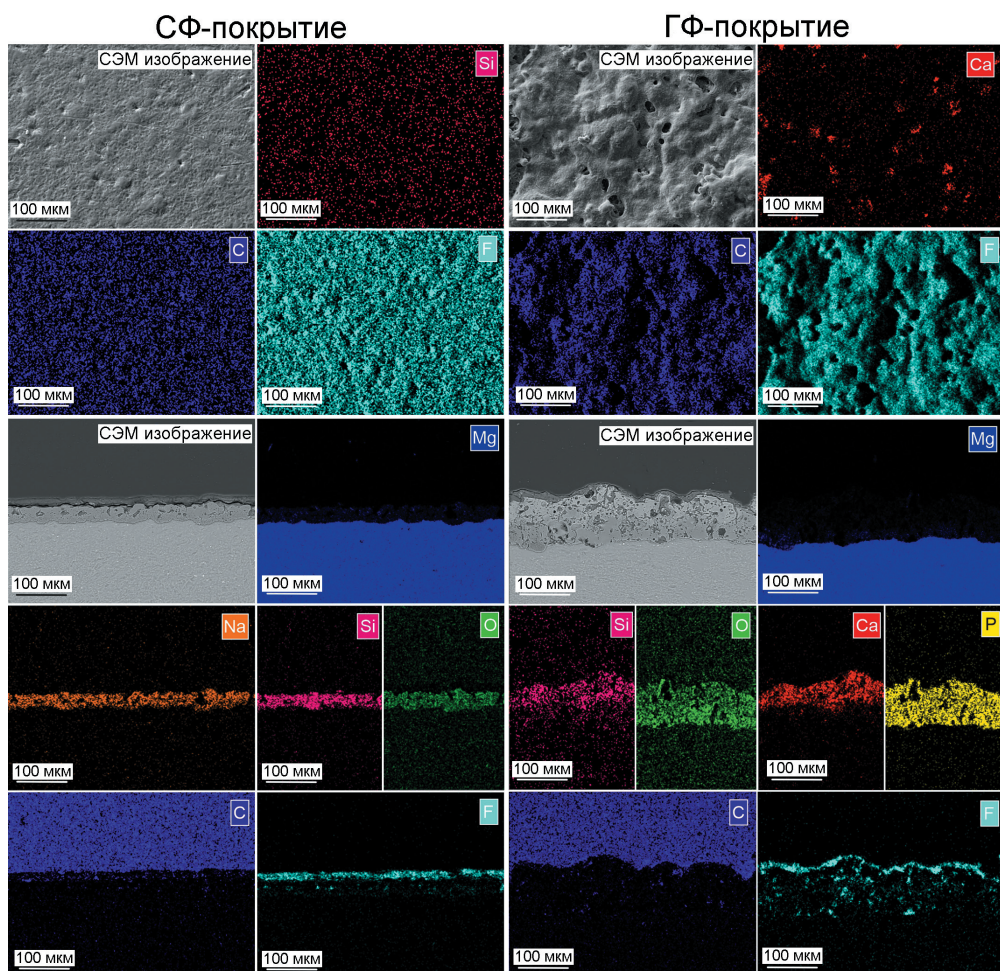


Рис. 2.23. Данные СЭМ–ЭДС-анализа морфологии и распределения элементов по поверхности и поперечному сечению образца с ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием, сформированным в СФ-/ГФ-электролите и обработанным полимером УПТФЭ

Антикоррозионные свойства образцов с защитными покрытиями

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

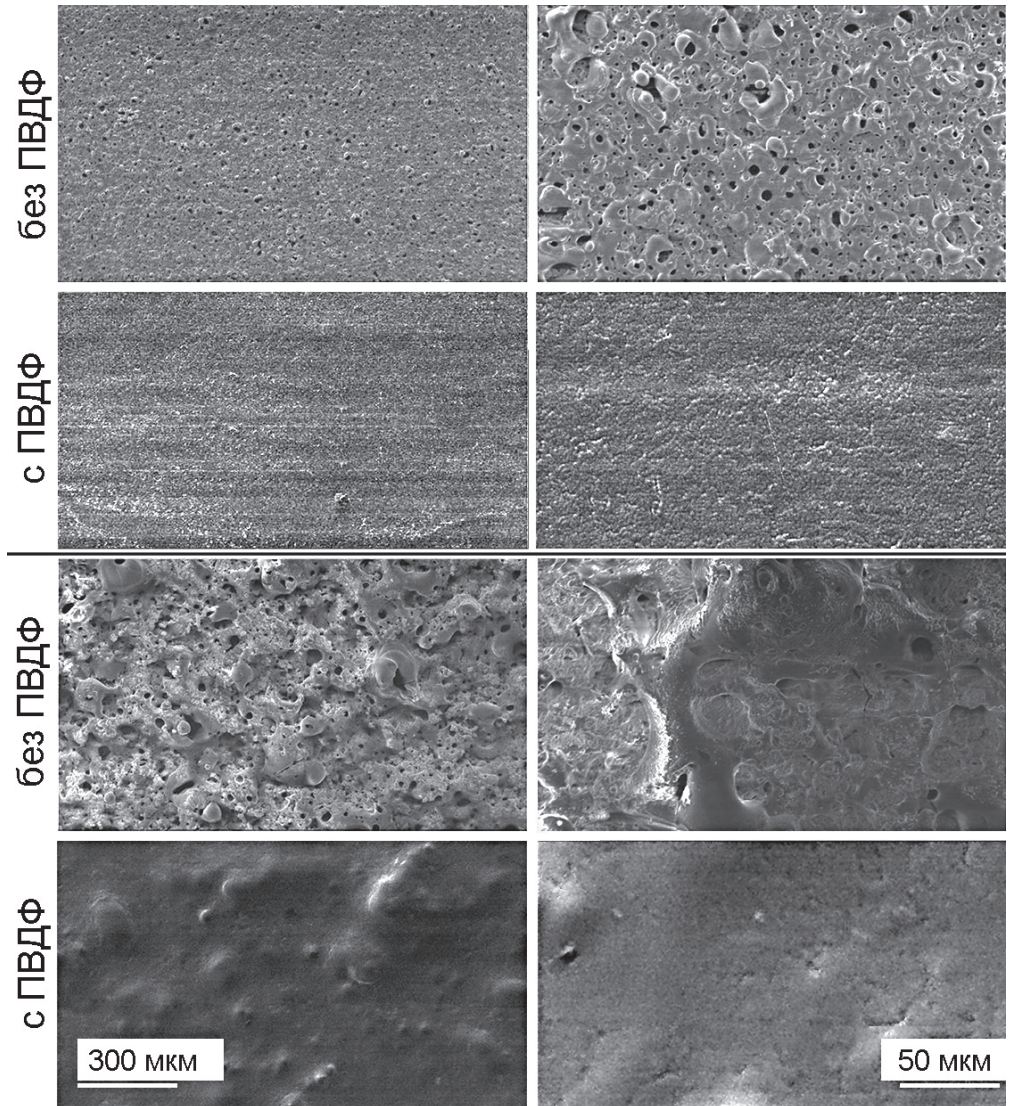


Рис. 2.24. СЭМ-изображения морфологии поверхности СФ-покрытий (верхние панели) и ГФ-покрытий с ингибитором до и после обработки раствором ПВДФ

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации с использованием электрохимической системы 12558WB исследовали взаимное влияние ингибитора и обработки полимерами на защитные свойства СФ- и ГФ-покрытий в 3% растворе хлорида натрия. Для стабилизации электродного потенциала образцы перед проведением измерений выдерживали в электролите 15 мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 В).

Импедансные спектры для сформированного в СФ-электролите покрытия, импрегнированного 8-оксихинолином и обработанного полимером УПТФЭ/ПВДФ, об-

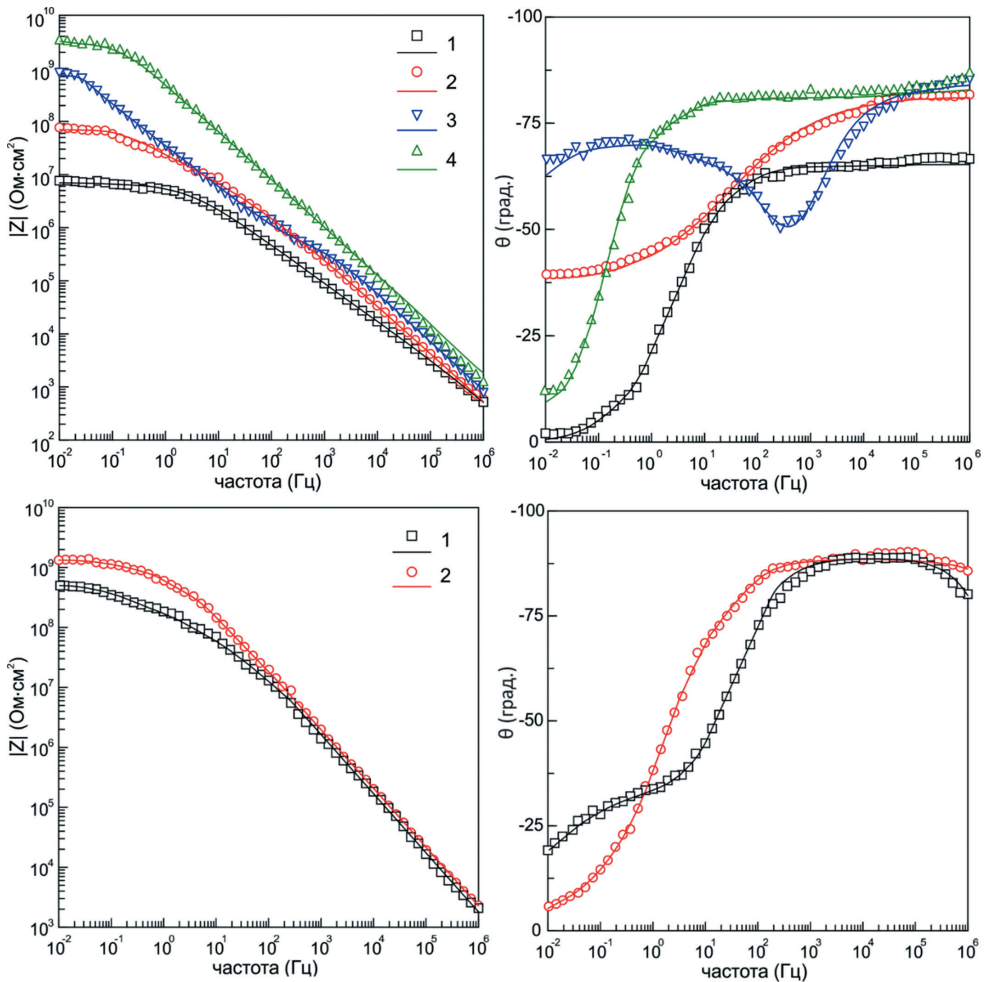


Рис. 2.25. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ГП-8НҚ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ГП-8НҚ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ГП-8НҚ+ПВДФ

наруживают повышение значений модуля импеданса $|Z|$ во всем частотном диапазоне (рис. 2.25). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности обработки (табл. 2.3). Зависимость фазового угла θ от частоты выявляет изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. В импедансных спектрах присутствуют две временные константы, отвечающие за внутренний беспористый и внешний пористый слой. Поэтому использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух R – CPE -цепочек (рис. 2.9б) [32]. Анализ расчетных параметров эквивалентных электрических схем (табл. 2.3) показывает существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при импрегнировании 8HQ. Сопротивление внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоя покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев (Q) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении ингибитора и полимера. Общее сопротивление (R_1+R_2) для исследуемых композиционных слоев с 8HQ возрастает в 1,5–27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

Таблица 2.3

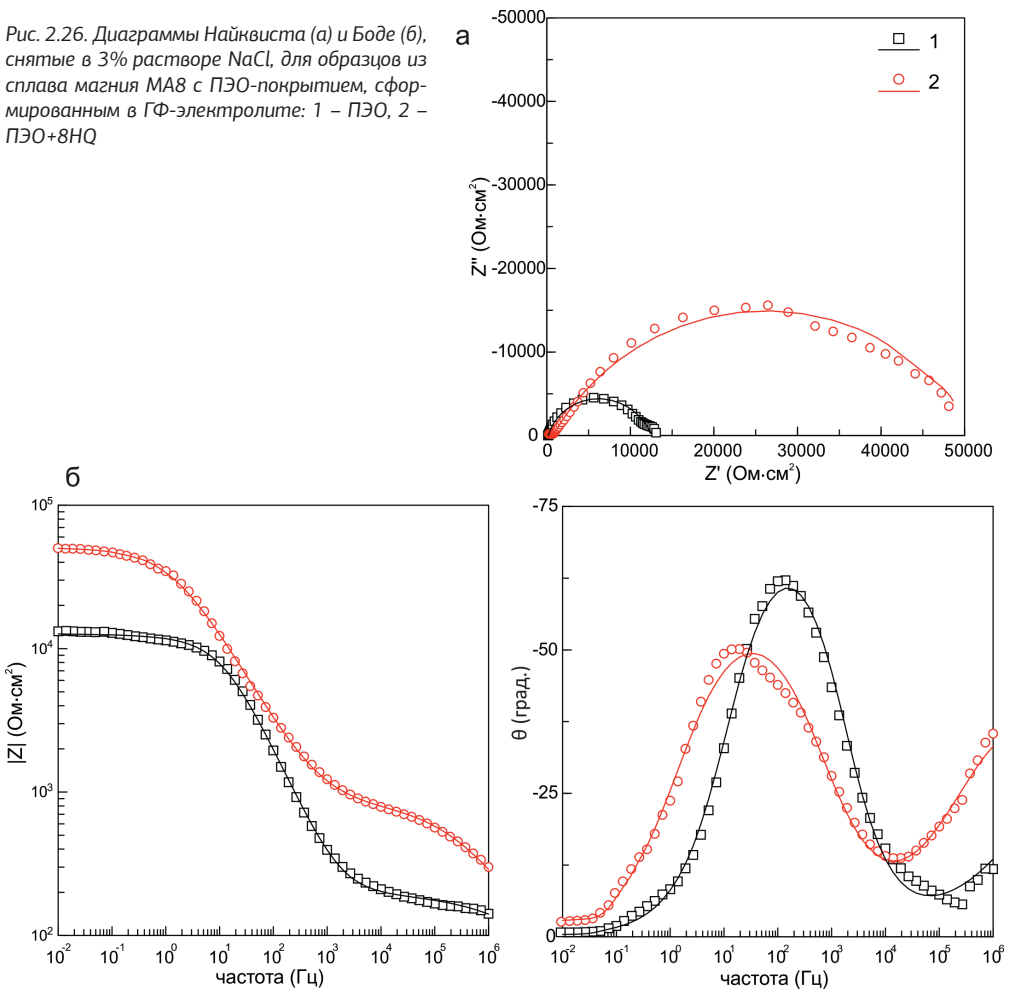
Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов из сплава магния МА8 с различными видами покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя в СФ- и ГФ-электролите

Тип покрытия	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²	$ Z _{f=0,02\text{Гц}}$, Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		
СФ-электролит							
ПЭО+УПТФЭ(1х)	$2,3 \cdot 10^{-9}$	0,87	$1,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,67	$7,1 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^6$
ГП-8HQ+УПТФЭ(1х)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,91	$1,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,48	$1,9 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^7$
ПЭО+УПТФЭ(3х)	$6,2 \cdot 10^{-10}$	0,92	$5,7 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	0,78	$2,0 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^8$
ГП-8HQ+УПТФЭ(3х)	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,99	$7,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,50	$3,4 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^9$
ПЭО+ПВДФ	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,99	$4,1 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	0,45	$1,2 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^8$
ГП-8HQ+ПВДФ	$9,6 \cdot 10^{-11}$	0,98	$2,5 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,46	$1,3 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$
ГФ-электролит							
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	$1,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
ГП-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	$1,3 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$
ГП-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	$8,1 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^8$
ГП-8HQ+ПВДФ	$6,3 \cdot 10^{-11}$	0,98	$4,9 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,60	$5,5 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^9$

Покрытия, сформированные в ГФ-электролите, по данным EIS (рис. 2.26, 2.27), также демонстрируют положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев.

8HQ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза ($|Z|_{f=0,02\text{Гц}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до обработки, $4,7 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ – после обработки), а для полимерсодержащих слоев значение данного параметра возрастает от 6 до 1940 раз (величины $|Z|_{f=0,02\text{Гц}}$ для соответствующих покрытий с ингибитором и без него см. в табл. 2.3). 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, чего не было зафиксировано для соответствующих покрытий в СФ-системе. Это обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев,

Рис. 2.26. 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



сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена на рис. 2.21, 2.22 и описана в работах [29,235]. Учитывая, что поры являются контейнером для ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от степени пористости покрытия [87,392].

Импедансные спектры, приведенные на рисунках 2.25–2.27, описаны с использованием ЭЭС с последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -элементами (рис. 2.9б). Результат моделирования данных спектров представлен в табл. 2.3. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией улучшения антикоррозионных свойств и морфологии покрытий для композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита

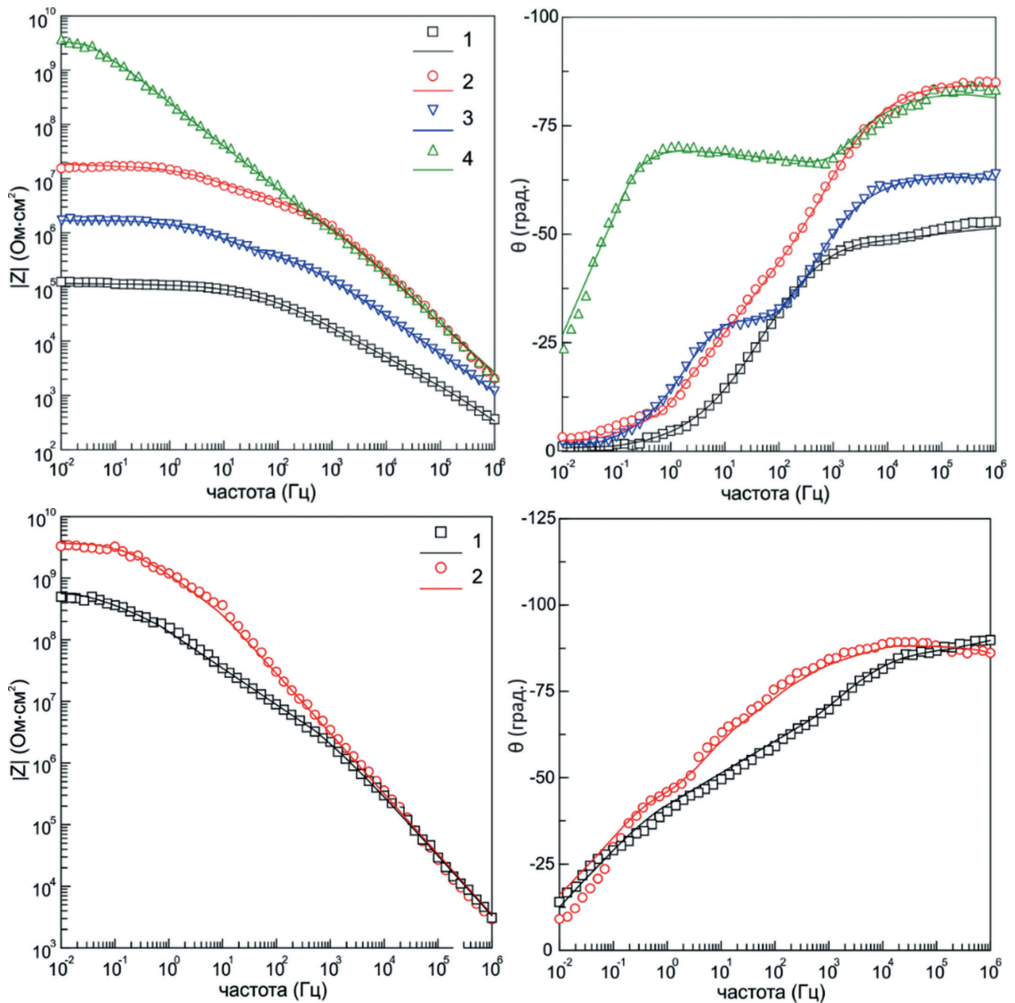


Рис. 2.27. Диаграммы Боде, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите. Верхняя панель: 1 – ПЭО+УПТФЭ(1х), 2 – ГП-8НQ+УПТФЭ(1х), 3 – ПЭО+УПТФЭ(3х), 4 – ГП-8НQ+УПТФЭ(3х). Нижняя: 1 – ПЭО+ПВДФ, 2 – ГП-8НQ+ПВДФ

(табл. 2.3). Внедрение 8HQ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий (R_1+R_2) от 4 до 2800 раз.

При проведении PDP-тестов образцы поляризовали от потенциала $E_C - 300$ мВ до $E_C + 500$ мВ. Потенциал коррозии E_C , токи коррозии I_C и тафелевские углы наклона анодного β_a и катодного β_c участков поляризационной кривой были рассчитаны с использованием метода LEV. Результаты анализа кривых, полученных методом PDP (рис. 2.28, 2.29), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8HQ находятся в зоне более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Плотность тока коррозии для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями, сформированными в СФ- и ГФ-электролите (табл. 2.4), уменьшается в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно по сравнению с не содержащими ингибитор покрытиями. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии, наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

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

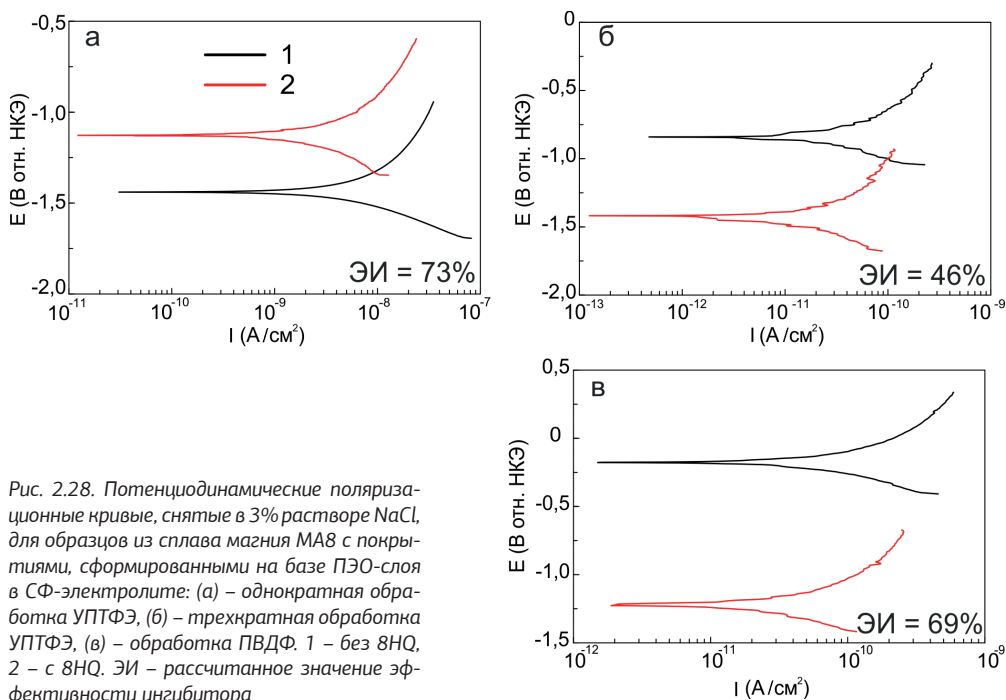


Рис. 2.28. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: (а) – однократная обработка УПТФЭ, (б) – трехкратная обработка УПТФЭ, (в) – обработка ПВДФ. 1 – без 8HQ, 2 – с 8HQ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Рентгенофазовым анализом образцов (**рис. 2.30**) (на дифрактометре SmartLab) в составе покрытий, полученных в СФ-/ГФ-электролите и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния ($Mg(8HQ)_2$), указывающего на взаимодействие ионов магния с 8HQ, что улучшает защитные свойства в сравнении с образцами без добавления 8HQ. Остальные соединения (MgO , Mg_2SiO_4 , Na_2MgSiO_4 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, 8HQ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевого сплава МА8, обработанного методом ПЭО в двух различных электролитах, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого покрытия или его естественной деградации и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (**рис. 2.30**). Это подтверждает результаты разделов 2.2, 2.3 и работ [24,32]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в поврежденных областях. Действие 8HQ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl^- и OH^- .

Для дополнительной оценки коррозионной защиты сплава была определена эффективность действия ингибитора (*ЭИ*) согласно уравнению 1.6.

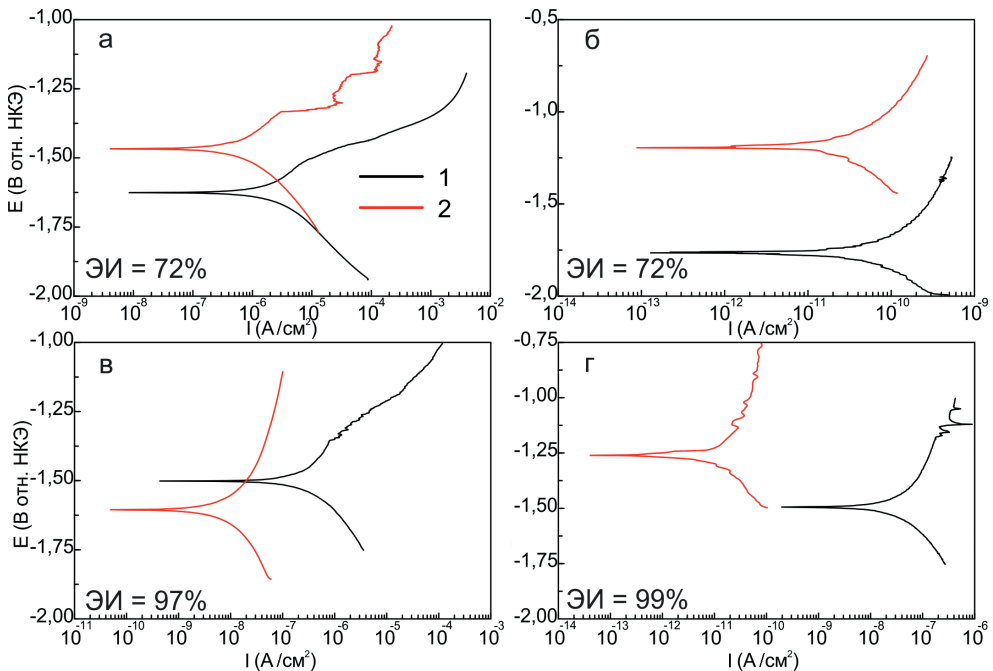


Рис. 2.29. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: (а) – базовое покрытие, (б) – обработка ПВДФ, (в) – однократная обработка УПТФЭ, (г) – трехкратная обработка УПТФЭ. 1 – без 8HQ, 2 – с 8HQ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Таблица 2.4

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

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

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

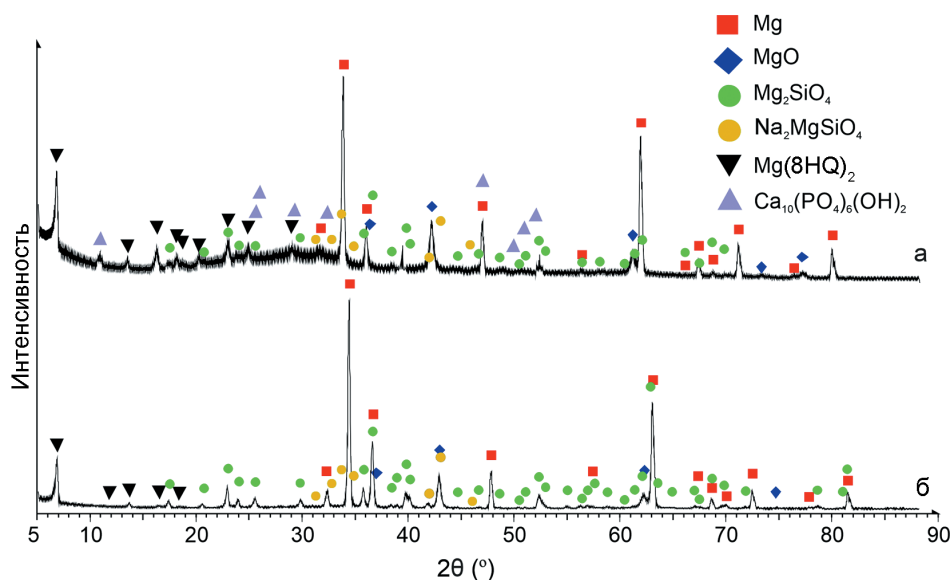


Рис. 2.30. Дифрактограмма образцов из сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием. ПЭО-матрица получена в ГФ-(а) и СФ-(б) электролитах. РФА проведен после потенциодинамической поляризации образцов в 3% растворе NaCl

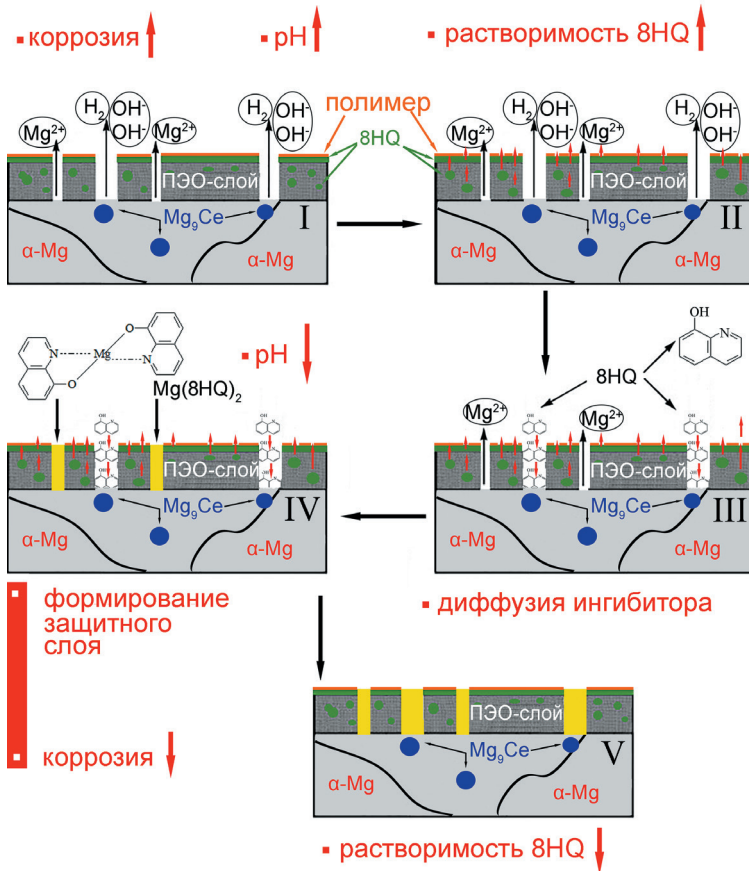


Рис. 2.31. Механизм активной защиты от коррозии магниевого сплава МА8 с покрытием, содержащим полимер и ингибитор, в момент разрушения защитного слоя. I–V – стадии самовосстановления покрытия

Значение *ЭИ* (рис. 2.28, 2.29) для различных покрытий составляет от 46 до 99 %. Максимальное значение *ЭИ*, равное 97 и 99 % (рис. 2.29), свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите с однократной (97 %) и трехкратной (99 %) обработкой УПТФЭ.

Полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают активную коррозионную защиту сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии (рис. 2.31).

Самовосстановление покрытия, содержащего полимер и ингибитор, протекает по следующему сценарию.

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

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

III. Ингибитор диффундирует в активную область, взаимодействует с ионами магния и образует защитную пленку;

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

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

2.5 Антибактериальные свойства покрытий

Развитие человеческой цивилизации сопровождается эволюцией бактерий, грибов, вирусов и других патогенов. Бактерии широко распространены на Земле, и инфекции являются одним из наиболее важных факторов, вызывающих заболевания у человека. Серьезной проблемой в настоящее время становятся имплантат-ассоциированные инфекции [236] [237,238]. Поэтому улучшение коррозионной стойкости магния и его сплавов в совокупности с обеспечением антимикробных свойств, ингибированием бактериальной активности является насущной проблемой, которую необходимо решить [239,240].

Антибактериальный потенциал Mg, обусловленный его свойством повышать pH в жидкости [126,235], имеет значение для его применения в клинике. При ортопедической инфекции имплантата основными этиологическими агентами заражения костной ткани являются *S. aureus*, *S. epidermidis*. Более того, *S. aureus* вызывает 80 % всех типов остеомиелита человека [241,242]. Повреждение костного матрикса, сжатие и облитерация сосудистых каналов в результате распространения инфекции приводят к некрозу кости в области острого остеомиелита. При наличии мертвой кости – секвестра антибиотика и иммунные клетки не достигают инфицированной области и лечение остеомиелита оказывается неэффективным [242]. В этом случае актуально применение металлических имплантатов с покрытиями, обладающими антимикробными свойствами (за счет использования в составе защитного слоя веществ, обеспечивающих антимикробное действие).

Используемый в наших экспериментах ингибитор коррозии 8-оксихинолин – наиболее часто применяемое в медицинской химии соединение хинолина, представляющее собой матрицу с широким спектром фармакологического действия. Он, например, является хелатором железа для нейропротекции [243–245], противораковым агентом [246–248], ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов [249–251], хелатором металлопротеинов [252,253], агентом против ВИЧ [254,255], противогрибковым [256] и антишistosомозным агентом [257], противолейшманиозным средством [258], ингибитором микобактерий туберкулеза [259], ингибитором нейротоксина ботулина [260]; обладает многими другими свойствами. 8HQ относят к так называемым привилегированным структурам, которые в настоящее время активно исследуются в качестве многообещающих действующих веществ или потенциальных лекарственных средств [261–263]. Следовательно, 8-оксихинолин не только безвреден для человеческого организма, но и может выступать в качестве лекарственного средства. Поэтому авторы поставили

задачу провести сравнительную оценку антибактериальных характеристик различных покрытий на сплаве МА8, содержащих 8НQ в качестве ингибитора коррозии.

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

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

Оценка антибактериальных свойств композиционного ингибиторсодержащего покрытия проводилась *in vitro* с использованием метода прямого контакта [264,265]. Использовали два различных варианта культивирования бактерий: в 1% TSB в 10 мМ фосфатном буферном растворе и в том же растворе с добавлением 10 % сыворотки крови, которая была включена с целью имитации условия *in vivo*. Отдельно на поверхность двух образцов одинакового типа наносили по 20 мкл одного из вышеуказанных растворов. Затем на эту жидкость сверху помещали инокулированный *S. aureus* диск, при этом бактерии контактировали с поверхностью образцов. Образцы вместе с дисками инкубировали в чашках Петри при 37 °С в течение 24 ч во влажной атмосфере. После инкубации раздельно образцы и соответствующие диски помещали в 5 мл 1% TSB, обрабатывали ультразвуком в течение 30 с и встряхивали в течение 1 мин для смывания адгезированных бактерий.

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

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

Из ряда тестов, доступных для измерения антибактериальной активности твердых поверхностей, лишь немногие отражают реальные условия, при которых бактерии могут находиться в тесном контакте с потенциально бактерицидной поверхностью имплантата. Условия тестирования должны имитировать сценарии инфекции во время первичной хирургической операции или повторной, после заражения, когда бактерии в форме биопленки окружают имплантат [266]. Анализ свойств материала необходимо проводить с учетом количества бактерий, изначально адгезированных к тестируемой поверхности,

изменения их числа с течением времени в условиях, максимально приближенных к тканевой среде [267]. Кроме того, должно быть оценено количество выживших *S. aureus* на антибактериальной поверхности по сравнению с образцами, не обладающими этими свойствами.

В нашем исследовании антибактериальная активность композиционных покрытий на магнии оценивалась с использованием модели ситуации, когда инфекция возникает во время первичной операции. Кроме того, проведено тестирование в присутствии био-матриц-хозяев, таких как человеческая сыворотка.

Результаты показали, что композиционное покрытие, содержащее 8HQ, уничтожало MRSA в течение 24 ч инкубации (рис. 2.32, 2.33). Практически все бактерии SA и MRSA погибли на образце с композиционным покрытием, содержащим ингибитор, в течение 24 ч, тогда как при контакте с образцами сплава без покрытия и с базовым ПЭО-слоем отмечено 100-кратное увеличение числа КОЕ (рис. 2.33). На антибактериальную активность данного композиционного покрытия не влияло добавление в культуральную среду

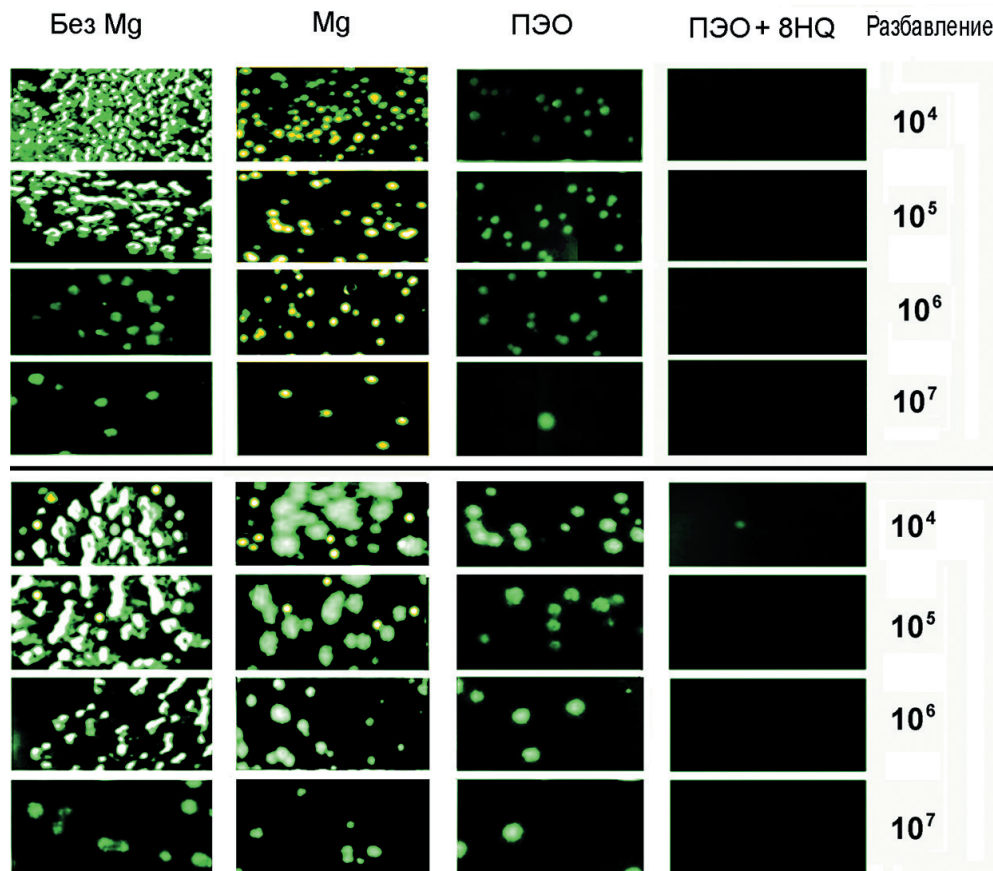


Рис. 2.32. Колонии *S. aureus* PS84, SA (верхняя панель) и *S. aureus* метициллинрезистентного, MRSA (нижняя) до контакта с магниевым сплавом (без Mg), после контакта с магниевым сплавом без покрытия (Mg) и защитными слоями (ПЭО, ПЭО+8HQ) после инкубации в течение 24 ч

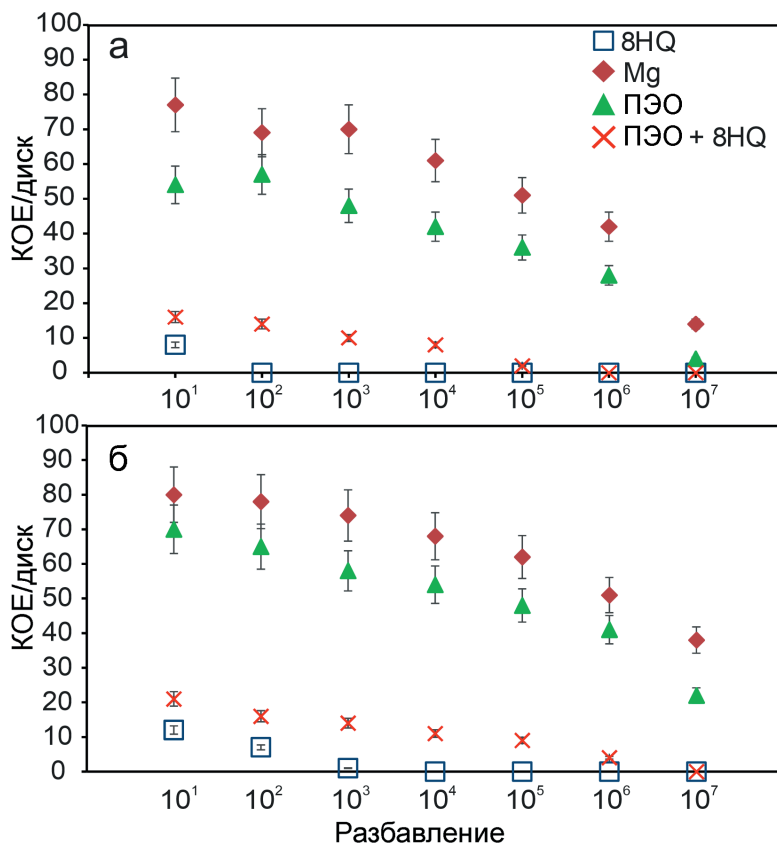


Рис. 2.33. Количество колониеобразующих единиц штаммов *S. aureus* PS84 (а) и *S. aureus* MRSA (б) при различных разведениях после контакта с образцами из магниевого сплава без покрытия и с защитными слоями. Дополнительно представлены результаты для раствора 8-оксихинолина без образцов Mg (8HQ). Бактерии сняты с нитроцеллюлозных дисков, обработанных ультразвуком, время контакта 24 ч

10 % сыворотки крови человека, что предполагает его подобный потенциальный эффект в условиях *in vivo*. Антибактериальную активность таких покрытий следует отнести к входящему в его состав 8HQ, поскольку образцы сплавов без покрытия и с базовым ПЭО-слоем не проявляли этого свойства.

Таким образом, импрегнирование ПЭО-слоя 8-оксихинолином приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве магния. Антибактериальная активность покрытий против метициллинрезистентного *S. aureus* и *S. aureus* PS84 была исследована на модели *in vitro* с использованием метода прямого контакта, модифицированного для лучшего воспроизведения условий инфицирования во время первичной операции. Разработанное композиционное ПЭО-покрытие увеличивает потенциал магниевых сплавов для применения в ортопедии за счет снижения частоты и интенсивности инфекций, связанных с имплантатами.

2.6. Особенности формирования и свойства гибридных биодegradируемых smart-покрытий

Склонность магния и его сплавов к быстрой и неоднородной коррозионной деградации существенно ограничивает применение данного материала в различных областях промышленности. В то же время способность к полному растворению в хлоридсодержащих средах делает магний привлекательным и перспективным металлом для изготовления различных биодegradируемых изделий медицинского назначения (фиксирующие штифты, винты, пластины, сердечно-сосудистые стенты и т.д.) [133,268–278]. Но необходимым условием при этом является равномерное протекание коррозионных процессов по всей поверхности имплантата в течение периода заживления (включая снижение скорости выделения газообразного водорода в процессе разрушения материала при взаимодействии с биологическими жидкостями для обеспечения необходимой адгезии клеток соединительных тканей) [276,279]. Это обеспечит гомогенный процесс растворения сплава и создаст условия для постепенного высвобождения ионов магния и прочих элементов в процессе растворения имплантата, чтобы избежать избытка содержания их в организме [280].

Наиболее распространенными способами улучшения электрохимических свойств биорезорбируемых сплавов магния являются механическая обработка путем пластической деформации (экструзия, прессование, скручивание и т.д.) [281–286], легирование металла различными элементами [287–296] и нанесение защитных биоактивных покрытий. Известно несколько способов нанесения таких защитных слоев: золь-гель технология [297], «послойное» нанесение (полиэлектrolитные мультислои) [298–300], гидротермальное осаждение [301,302], плазменное напыление [303–306], электрохимическое [307–309] и химическое [310,311] осаждение и т.д. Однако перечисленные способы имеют такие недостатки, как длительность процесса, необходимость многократного нанесения, в некоторых случаях усадка конечного покрытия, а также использование большого количества растворителей. Более того, состав таких покрытий может включать вещества, токсичные для организма человека.

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

Как было сказано ранее, среди способов защиты магния и его сплавов от разрушающего внешнего коррозионного воздействия (включая жидкости организма) наиболее эффективным метод ПЭО [6,271,312–314]. Известно, что этим методом можно формировать на поверхности магния и его сплавов гидроксиапатитсодержащие покрытия, процесс деградации которых сопровождается высвобождением дополнительных ионов Ca^{2+} , и PO_4^{3-} , необходимых для синтеза костного матрикса в процессе заживления поврежденной кости. Это может способствовать снижению интенсивности деминерализации здоровых костей. Более того, присутствие в составе покрытия гидроксиапатита, являю-

щегося естественным компонентом костной ткани человека (отвечает за жесткость и механическую стабильность кости), способствует повышению клеточной адгезии к материалу имплантата. Тем не менее для использования магния и его сплавов в качестве имплантационного материала модификации их поверхности методом ПЭО может оказаться недостаточно, поскольку оксидным керамикоподобным покрытиям свойственна развитая морфология, выражающаяся в наличии большого количества пор и микродефектов, которые могут стать очагами коррозионных процессов.

2.6.1 Оксихинолинсодержащие защитные слои

Одним из распространенных на сегодняшний день методов снижения скорости деградации биорезорбируемых магниевых сплавов является модификация поверхности биodeградируемыми полимерными материалами [315,316]. Такие покрытия по многим аспектам отличаются от своих неорганических аналогов с точки зрения обеспечения защитных функций. Биodeградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов замены тканей [317,318]. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [319]. Таким образом, дальнейшее изучение свойств и способов нанесения биodeградируемых полимерных материалов, а также возможностей их комбинирования с другими защитными технологиями позволит существенно расширить применение магния и его сплавов в сфере биомедицины.

Среди прочих синтетических биополимеров поликапролактон (ПКЛ) отличается превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость [320], биосовместимость [321], структурную стабильность [322], низкую температуру плавления и эластичность [323].

В научной литературе описаны различные способы нанесения поликапролактона, в частности на изделия биомедицинского назначения. В работе [324] на покрытия, полученные плазменным электролитическим оксидированием технически чистого магния в силикат-фторидном электролите, наносили поликапролактон двукратно методом погружения в 4% и 7% раствор поликапролактона в дихлорметане с дальнейшей сушкой при комнатной температуре в течение 10 мин. В результате последующей выдержки образцов в растворе Хэнкса выявлено положительное влияние полимерного материала на коррозионную стойкость поверхностного слоя. Авторами [325] на обработанном плавиковой кислотой сплаве магния AZ31 получено двухслойное покрытие, состоящее из матрицы поликапролактона, модифицированной наночастицами гидроксиапатита и нанесенной на тонкий слой полиэфиримида. Растворы поликапролактона и наночастиц гидроксиапатита в хлороформе имели концентрацию 5 и 10 %. Обнаружено, что присутствие в составе покрытия гидроксиапатита влияет как на коррозионную стойкость покрытий, так и на поведение клеток, способствуя дифференциации остеобластов. Разработан способ формирования наноразмерных нитей поликапролактона методом электроспиннинга [326]. Для приготовления раствора ПКЛ в качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и *N,N*-диметилформамида в соотношении 1 : 1. Концентрация полимера в растворе составила 12 % [326]. Авторами работы [327] представлен способ получения полимерного покрытия, оптимизированного для биорезорбируемых сосудистых стентов

из магниевого сплава AZ31. Защитный слой получен послойным нанесением методом ультразвукового распыления 5% раствора поликапролактона и полилактида в тетрагидрофуране. В работе [328] покрытия были получены с использованием метода распыления при давлении воздуха 276 кПа и температуре 37 °С. Концентрация ПКЛ в растворах составила 3,33 и 2,5 %, растворителем являлся дихлорметан. Авторы заключают, что модификация поверхности сплава магния AZ91 полимерным материалом способствует снижению коррозионного разрушения биорезорбируемого материала. В работе [329] предложен способ нанесения на поверхность технически чистого магния пленки поликапролактона методом центрифугирования (spin-coating). ПКЛ наносили трехкратно из 2,5% раствора на основе хлороформа. Сообщается о положительном воздействии обработки биополимером на коррозионные свойства и цитосовместимость. Авторы [330] анализировали свойства покрытий, сформированных на образцах из магниевого сплава AM50 путем растворения поликапролактона в дихлорметане, тетрагидрофуране и *N,N*-диметилформамиде. Каждый из растворов использовался в двух концентрациях: 5 и 10 %. Установлено, что полученные структуры способствуют высокой адгезии и пролиферации остеобластов.

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

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

Экспериментальные исследования включают сравнительный анализ состава и уровня защитных свойств образцов с гибридными покрытиями, с базовым ПЭО-слоем, ингибиторсодержащим ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями, содержащими полимерную компоненту без ингибитора.

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

Базовое ПЭО-покрытие формировалось в ГФ-электролите (методика в разделе 1.2). После этого образцы были повторно промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для создания ингибиторсодержащих покрытий образцы с базовым ПЭО-слоем обрабатывали щелочным раствором 8-оксихинолина (3 г/л) согласно методике, представленной в разделе 2.2.

Гибридные покрытия первого типа формировали путем нанесения растворов поликапролактона на поверхность защитного слоя с ингибитором. В качестве растворителей использовались ацетон и дихлорметан. Концентрация полимера в каждом из растворов

составила 60 г/л. Другой тип гибридных покрытий был сформирован в одну стадию – путем растворения 8-оксихинолина (15 г/л = 0,1 М) и поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане и ацетоне. Значительная концентрация ингибитора обусловлена его высокой растворимостью в органических растворителях по сравнению с водными растворами.

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

ПЭО	Базовое, полученное методом плазменного электролитического оксидирования в ГФ-электролите
ПЭО-И	Обработанное в щелочном растворе ингибитора 8-оксихинолина
КП-Д	Композиционные покрытия без ингибитора, обработанные растворами поликапролактона с концентрацией 60 и 30 г/л в дихлорметане/ацетоне
КП-А	
ГП-ИД	Гибридное покрытие, обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане
ГП-ИИД	Гибридные покрытия, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане/ацетоне
ГП-ИИА	

Для лучшей интерпретации результатов данного исследования на **рисунке 2.34** приведена подробная схема формирования базового (ПЭО-покрытие) и ингибиторсодержащих покрытий (ПЭО-И, ГП-ИД и ГП-ИИД/ИИА).

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

Морфология и химический состав покрытий

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

В результате плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава было получено керамикоподобное покрытие. Рентгенофазовый анализ состава и распределения элементов по поверхности и толщине покрытия (**рис. 2.35**) показал наличие в составе поверхностных слоев оксида магния (MgO), ортосиликата магния Mg_2SiO_4 , метасиликата магния-натрия $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, а также кальций-фосфатных (Ca–P) соединений, включающих гидроксипатит $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$. Полученные данные согласуются с результатами РФА-анализа образцов из сплава магния МА8 (**рис. 2.30**), представленными в разделе 2.4. Гетерогенность поверхностной морфологии,

Формирование покрытия

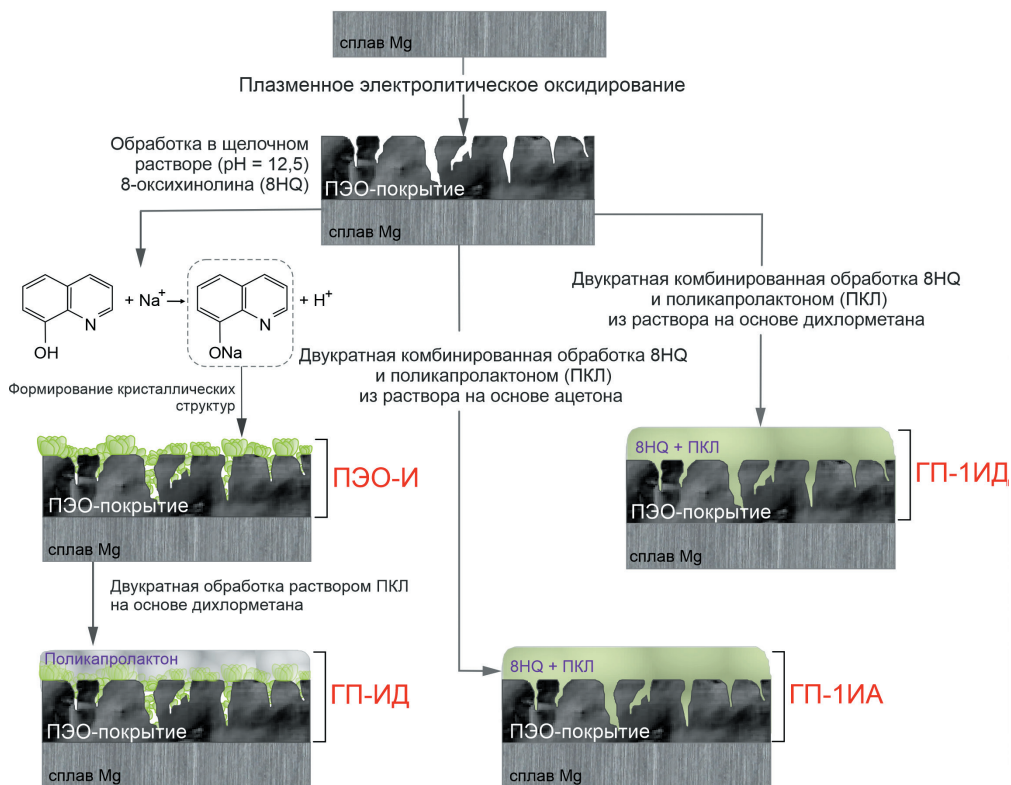


Рис. 2.34. Схема, отражающая процесс формирования базовых и ингибиторсодержащих покрытий

выраженная наличием пор и микродефектов, способствует дальнейшему импрегнированию покрытия и последующей обработке полимерным материалом.

Импрегнация оксидного слоя ингибитором (ПЭО+8НQ) приводит к образованию на поверхности образца кристаллических структур (рис. 2.36). В составе сформированного слоя присутствуют азот (N), кислород (O) и углерод (C), входящие в соединение 8НQ (C₉H₇NO). Установлены участки с более высокой концентрацией магния и натрия (рис. 2.36а). Анализ результатов указывает на возможное формирование соединений 8-оксихиналината магния (Mg(8НQ)₂) и 8-оксихиналината натрия (Na(8НQ)) в результате импрегнации ингибитора коррозии. Полученные данные не противоречат результатам работ [54, 55, 56].

Следующим этапом исследования было определение оптимальной концентрации поликапролактона в растворах и подбор наиболее простого и эффективного способа заполнения им пор базового ПЭО-слоя. Двукратная обработка в растворе ПКЛ с концентрацией 30 г/л способствовала снижению гетерогенности покрытия (рис. 2.37). Однако ввиду наличия не заполненных полимерным материалом пор, полученного повышения

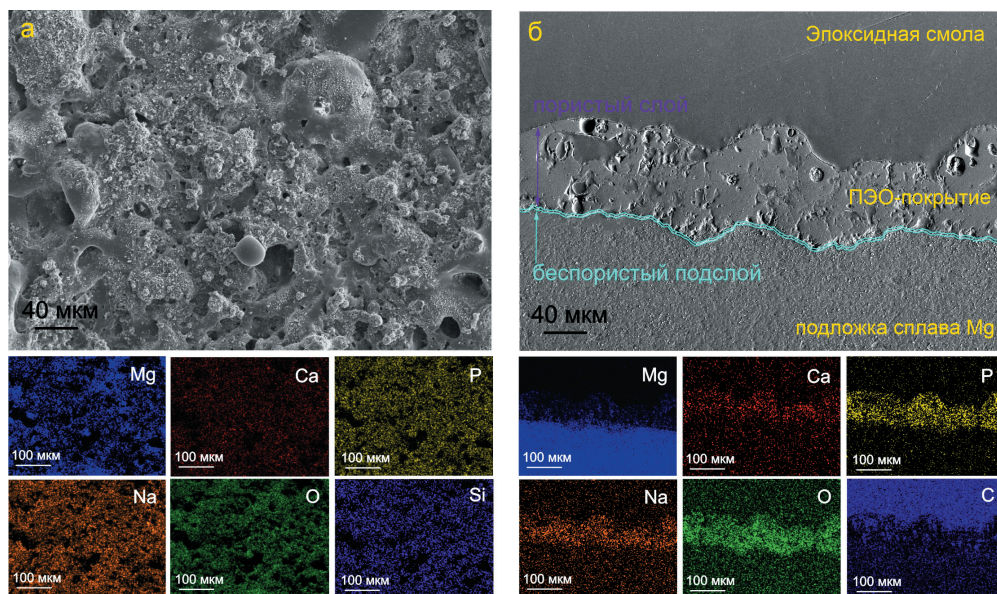


Рис. 2.35. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) базового ПЭО-покрытия и соответствующие карты распределения элементов

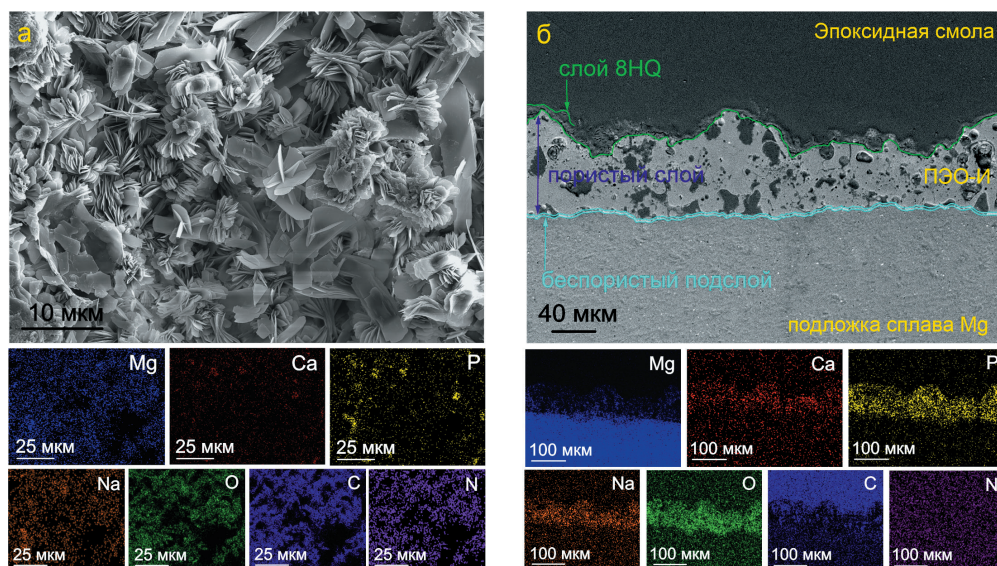


Рис. 2.36. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) ПЭО-покрытия с ингибитором и соответствующие карты распределения элементов

гомогенности недостаточно для обеспечения максимальной устойчивости к протеканию электрохимических процессов. Впоследствии эти области могут стать очагами инициации и развития коррозии, способствуя преждевременному началу процесса самозалечи-

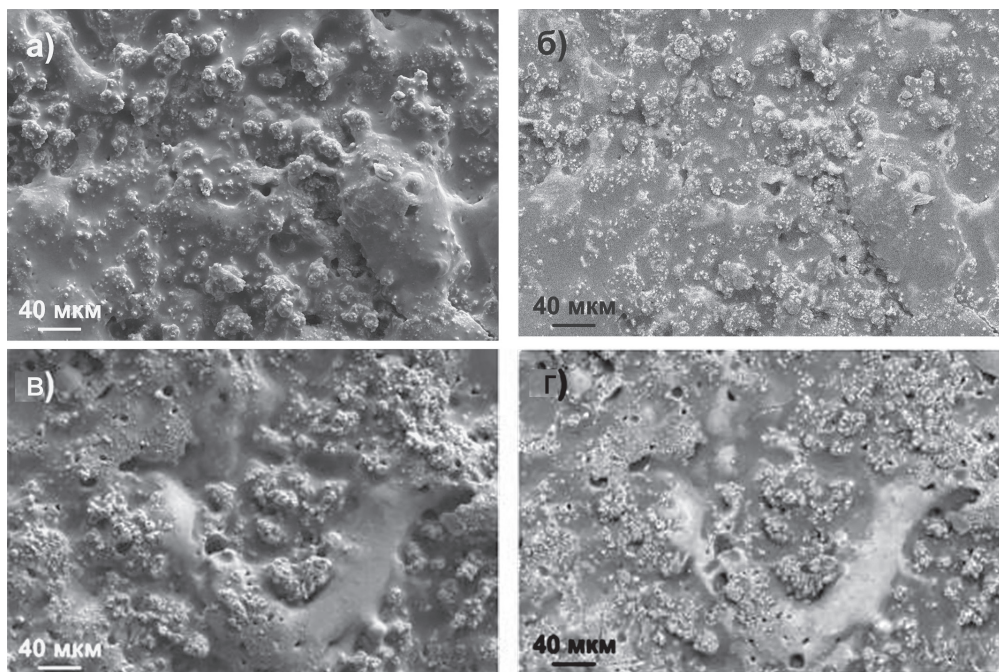


Рис. 2.37. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытия, обработанного в растворе поликапролактона с концентрацией 30 г/л в дихлорметане (а, б) и ацетоне (в, г), полученные во вторичных (а, в) и обратно-рассеянных (б, г) электронах

вания, а следовательно, быстрому завершению ингибирующего эффекта. В результате продолжительное обеспечение защитных свойств не будет достигнуто.

Увеличение концентрации поликапролактона в растворе дихлорметана (КП-Д) и ацетона (КП-А) до 60 г/л способствовало существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (рис. 2.38). Данная концентрация полимерного материала в растворах была принята наиболее подходящей для проведения дальнейших исследований.

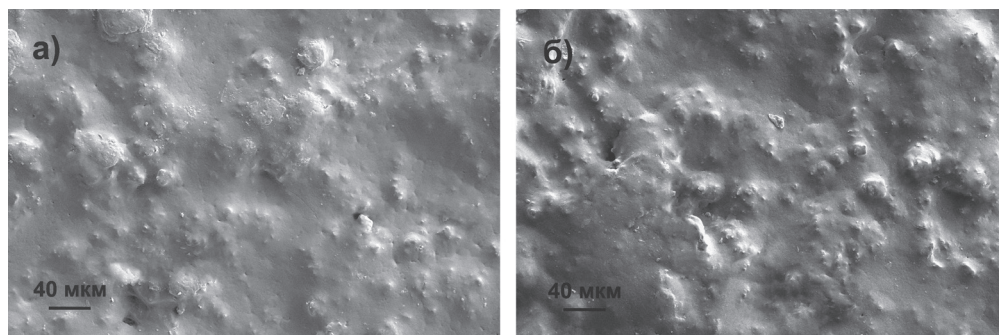


Рис. 2.38. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытия, обработанного в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане (а) и ацетоне (б)

На **рис. 2.39** показаны морфологические структуры и карты распределения элементов по поверхности образцов с покрытиями ГП-ИД (обработанным в щелочном растворе 8Н₂О с последующим нанесением ПКЛ в дихлорметане), ГП-ИИД и ГП-ИИА

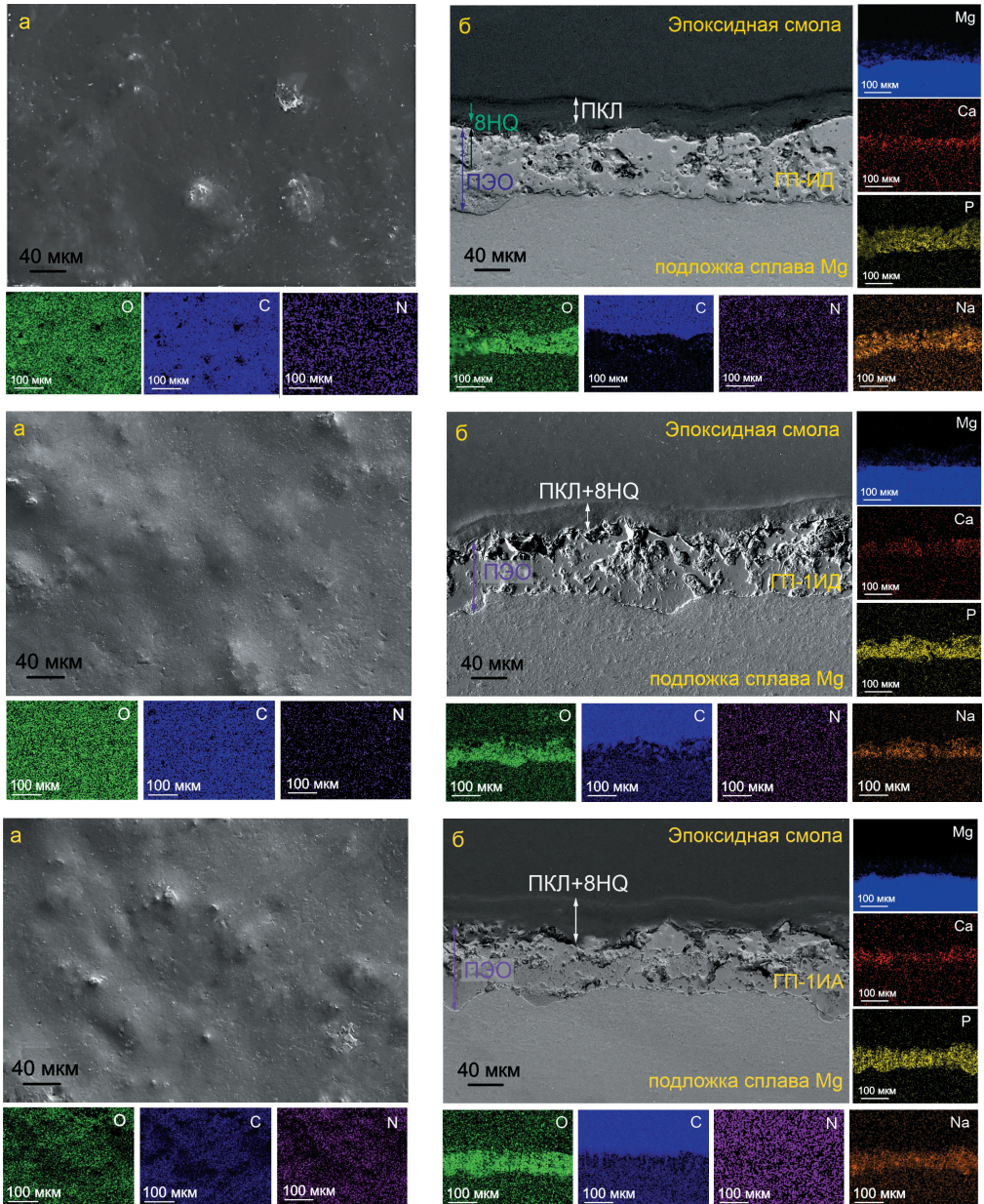


Рис. 2.39. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного шлифа (б) покрытия ГП-ИД (верхняя панель), ГП-ИИД (средняя панель), ГП-ИИА (нижняя) и карты распределения элементов по поверхности образца

(импрегнированными в одну стадию раствором ПКЛ и 8HQ в дихлорметане и ацетоне соответственно). Поверхность представленных покрытий более гомогенна в сравнении с базовым ПЭО-слоем и ингибиторсодержащим покрытием. В составе поверхностного слоя установлена высокая концентрация кислорода (O) и углерода (C), являющихся основными составляющими поликапролактона $[-(\text{CH}_2)_5\text{CO-O}]_n$. Из анализа поперечных шлифов полученных покрытий можно заключить, что внедрение полимерного материала в ПЭО-покрытие при помощи импрегнирования в вакууме способствует полному заполнению пор оксидного слоя, а двукратное нанесение поликапролактона позволяет получать наиболее равномерный поверхностный слой.

Электрохимические свойства образцов с защитными покрытиями

Для оценки эффективности действия ингибитора в составе гибридных покрытий были проведены электрохимические испытания. Измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (OCP), с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности 1 см^2 . Противозатродом являлась платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживались в электролите в течение 10 мин. Последнее зафиксированное значение OCP было использовано для EIS-измерений. Снятие импедансного спектра осуществлялось после 10 мин, 1 ч и каждые 2 ч выдержки образца в электролите в течение 22 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_C - 0,25 \text{ В}$ до $E_C + 0,5 \text{ В}$. Для оценки величин потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C использовался алгоритм Левенберга–Марквардта (LEV, согласно уравнению Батлера–Фольмера 1.5). Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили по завершении снятия первого (после 10 мин выдержки образцов) и последнего (после 22 ч выдержки) импедансного спектра для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Результаты проведения электрохимических испытаний методом PDP представлены на **рис. 2.40**. Сравнивая расчетные параметры поляризационных кривых, полученных после 10-минутной выдержки образцов в 3% растворе NaCl (рис. 2.40 а, б), видим, что ингибиторсодержащие покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость. Плотность тока коррозии I_C для ГП-ИД ($4,99 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$) и ГП-ИИД ($3,02 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$) ниже, соответственно, в 3 и 5 раз, чем для КП-Д ($1,52 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$). Образец ГП-ИИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении с КП-А ($5,20 \cdot 10^{-7}$ и $1,74 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ соответственно) (**табл. 2.5**).

Данные по электрохимическому поведению образцов с покрытием после 22 ч пребывания в агрессивной коррозионной среде (**табл. 2.5** и **рис. 2.40 в, г**) также свидетельствуют о наилучших защитных характеристиках гибридных покрытий. Так, величина

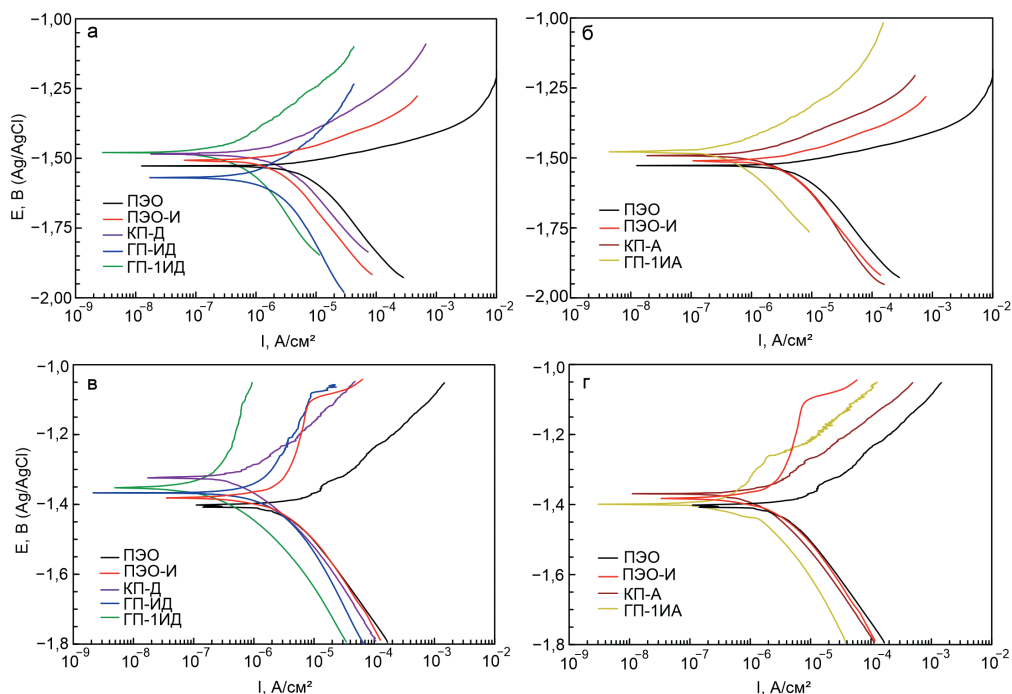


Рис. 2.40. Поляризационные кривые, полученные после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 10 мин (а, б) и 22 ч (в, г), для базового ПЭО-слоя, ингибиторсодержащего покрытия ПЭО-И и покрытий, сформированных в растворах поликапролактона на основе дихлорметана и ацетона без ингибитора (КП-Д, КП-А) и с ингибитором (ГП-ИД, ГП-1ИД, ГП-1ИА)

плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3,52 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) в 3 раза ниже значений для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$); для ГП-1ИД ($1,64 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д ($1,02 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), а для ГП-1ИА ($6,37 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ($1,77 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$).

Покрытия КП-Д и КП-А, не содержащие 8-оксихинолин, демонстрируют интенсивный рост значений плотности тока при потенциале около $-1,3 \text{ В}$, что обусловлено деградацией сформированных защитных слоев и проникновением агрессивной среды к подложке материала. Для ГП-1ИД отмечается резкое снижение интенсивности роста плотности тока после продолжительного нахождения в коррозионной среде, что свидетельствует о проявлении свойств самозалечивания. Для образцов же с ГП-ИД и ГП-1ИА подобных свойств не наблюдается, и в результате длительного взаимодействия покрытия с раствором происходит образование питтингов на поверхности образцов. Более высокая коррозионная активность образца ГП-ИД связана с меньшей концентрацией ингибитора, импрегнированного в процессе формирования гибридного слоя, а также с частичным растворением 8-оксихинолина в дихлорметане в процессе нанесения раствора полимера. Для образца ГП-1ИА это может быть вызвано меньшей растворимостью поликапролактона в ацетоне, чем в дихлорметане, и, как следствие, меньшей концентрацией полимера в составе покрытия, а также меньшей компактностью и более

Таблица 2.5

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 3% растворе NaCl в течение 10 мин (верхняя строка) и 22 ч (нижняя строка)

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C , А/см ²	P_1 , мм/год	E_C , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1\Gamma_2}$, Ом·см ²
ПЭО	47,06	239,89	$5,61 \cdot 10^{-6}$	0,128	-1,53	$3,05 \cdot 10^3$	2 913
	75,83	225,22	$3,89 \cdot 10^{-6}$	0,088	-1,41	$6,33 \cdot 10^3$	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	$1,46 \cdot 10^{-6}$	0,033	-1,51	$9,61 \cdot 10^3$	5 838
	81,33	76,78	$9,56 \cdot 10^{-7}$	0,022	-1,38	$1,80 \cdot 10^4$	3 642
ГП-ИД	127,03	147,03	$4,99 \cdot 10^{-7}$	0,011	-1,57	$5,93 \cdot 10^4$	32 338
	201,40	139,23	$3,52 \cdot 10^{-7}$	0,008	-1,37	$1,02 \cdot 10^5$	2 750
ГП-ИИД	138,58	155,99	$3,02 \cdot 10^{-7}$	0,007	-1,48	$1,06 \cdot 10^5$	105 350
	235,30	97,99	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,004	-1,35	$1,83 \cdot 10^5$	12 995
ГП-ИИА	130,11	230,26	$5,20 \cdot 10^{-7}$	0,012	-1,48	$6,95 \cdot 10^4$	54 074
	282,98	109,08	$6,37 \cdot 10^{-7}$	0,014	-1,40	$5,37 \cdot 10^4$	10 167
КП-Д	118,76	188,07	$1,52 \cdot 10^{-6}$	0,035	-1,49	$2,08 \cdot 10^4$	10 578
	162,73	207,76	$1,02 \cdot 10^{-6}$	0,023	-1,32	$3,89 \cdot 10^4$	3 817
КП-А	100,44	168,97	$1,74 \cdot 10^{-6}$	0,039	-1,49	$1,58 \cdot 10^4$	11 318
	121,60	224,10	$1,77 \cdot 10^{-6}$	0,040	-1,37	$1,94 \cdot 10^4$	3 712

низкими защитными свойствами сформированной поверхностной пленки. Снижение эффективности самозалечивания может быть обусловлено особенностями взаимодействия 8-оксихинолина и поликапролактона в ацетоне, снижающего функцию активной антикоррозионной защиты.

Значения мгновенной скорости коррозии (P_1 в мм/год) рассчитывали с использованием данных о плотности тока коррозии (в мА/см²), полученных при анализе потенциодинамических поляризационных кривых согласно уравнению (2.3) [4,331]:

$$P_1 = 22,85 \times I_C. \quad (2.3)$$

Наибольшее значение скорости коррозии (P_1), рассчитанное по данным PDP, было установлено для образца с базовым ПЭО-покрытием (0,128 мм/год). Модификация ПЭО-слоя полимером и ингибитором способствовала снижению P_1 . Самая низкая скорость коррозии установлена для гибридных покрытий. Максимальное снижение (в 18 раз по сравнению с базовым ПЭО-слоем) скорости коррозии было выявлено для образца ГП-ИИД (0,007 мм/год).

Уровень защитных свойств образцов с различными типами покрытий на начальном и заключительном этапах проведения долговременных испытаний показан сравнением импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.41, 2.42). Полученные данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации. Графики зависимости фазового угла от частоты для всех названных образцов характеризуются наличием двух выраженных временных констант

(рис. 2.41, 2.42). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 2.9б). В данной работе элемент постоянного сдвига фазы (CPE) был использован вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы. Элементы R_1-CPE_1 характеризуют сопротивление пористой части покрытия (внешний слой), пропитанной полимером в случае КП-Д и КП-А, а для ГП-ИД, ГП-1ИД/1ИА – обработанной ин-

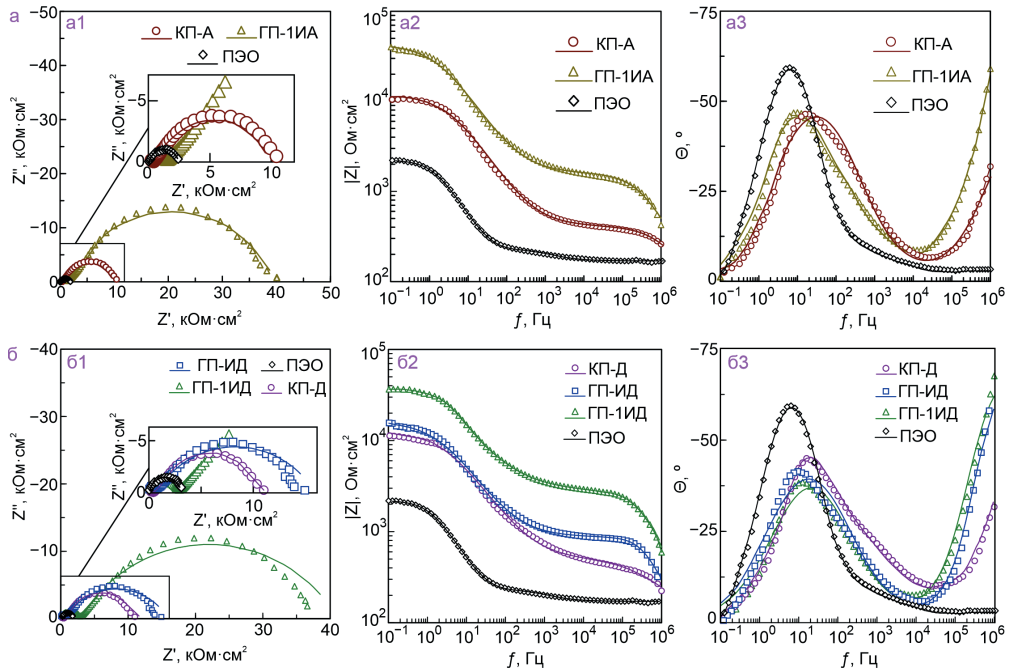


Рис. 2.41. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а1, б1) и Боде (а2, а3, б2, б3), после 10 мин выдержки в среде NaCl образцов с защитными покрытиями

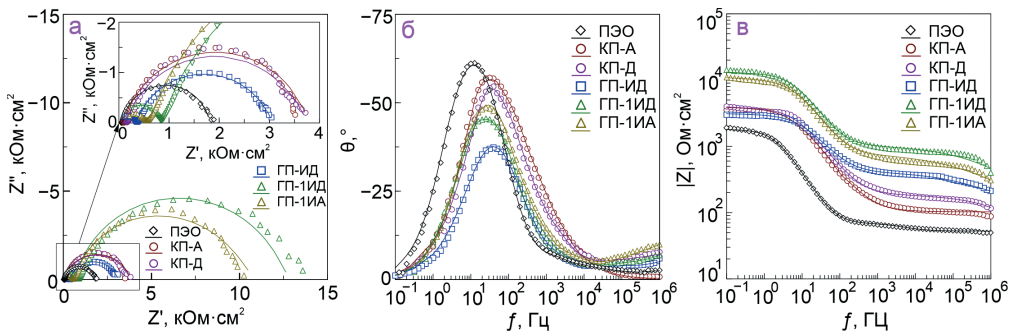


Рис. 2.42. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), после 22 ч выдержки в среде NaCl образцов с защитными покрытиями

гибитором и полимером, и емкостное поведение всего покрытия. R_2-CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую беспористого подслоя покрытия (внутренний слой), сформированного в процессе ПЭО, включая осажденный в процессе импрегнации на дне пор ингибитор и полимер.

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов с исследуемыми типами сформированных покрытий в течение 22 ч выдержки в 3% растворе NaCl представлено в **табл. 2.6**. Параметры Q и n (предэкспоненциальный коэффициент CPE и показатель степени соответственно) в процессе выдержки образца варьируют в небольших пределах, что указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытий. В изменение Q могут вносить свой вклад такие процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов. Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев покрытия вследствие импрегнации покрытия ингибитором коррозии. В процессе выдержки образца в коррозионной среде параметры R_1 и R_2 снижаются за счет деградации защитного слоя и протекания процесса коррозии. Тем не менее покрытия ГП-1ИД/1ИА демонстрируют высокие защитные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (табл. 2.6). Существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости для образцов ГП-1ИД/1ИА относительно соответствующего диаметра для КП-Д/А после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1Гц}$), для образца ГП-1ИД ($105\ 350\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$), на порядок превосходит значение данного параметра для образца КП-Д ($10\ 578\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$), а для образца ГП-1ИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А ($54\ 074$ и $11\ 318\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно) (табл. 2.5).

У образцов ГП-1ИД/1ИА после 22 ч выдержки сохранился больший диаметр полуокружности на комплексной плоскости, а также более высокое значение модуля импеданса, измеренного на всем частотном диапазоне, по сравнению с другими типами защитных слоев (рис. 2.42). $|Z|_{f=0,1Гц}$ для образцов ГП-1ИД и ГП-1ИА ($12\ 995\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$ и $10\ 167\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно) были по-прежнему выше значения этого параметра для КП-Д ($3817\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$) и КП-А ($3712\ \text{Ом}\cdot\text{см}^2$) (табл. 2.5).

Эффективность действия ингибитора ($ЭИ$) оценивали на основании расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических испытаний, в соответствии с уравнением (1.6). Расчетное значение $ЭИ$ для формируемых покрытий после 10 мин выдержки в коррозионно-активной среде для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-1ИД – 80,1, а для ГП-1ИА – 70,1 %. После проведения испытаний в течение 22 ч эффективность ингибитора остается высокой (ГП-ИД – 65,4, ГП-1ИД – 83,9, ГП-1ИА – 64,0 %), что указывает на продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 3% растворе NaCl. Увеличение эффективности действия ингибитора для ГП-1ИД в процессе выдержки в коррозионно-активной среде, вероятно, обусловлено особенностями растворимости полимерной компоненты в использованном растворителе, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

Приведенные данные позволяют утверждать, что введение ингибитора в состав композиционных полимерсодержащих покрытий на основе кальций-фосфатного

слоя, сформированного методом ПЭО, способствует существенному снижению электрохимической активности образца магниевых сплавов благодаря функции активной антикоррозионной защиты. Дальнейшее комплексное исследование направлено на определение режима формирования гибридного покрытия с наилучшими защитными свойствами. Исходя из анализа данных потенциодинамической поляризации (рис. 2.40, табл. 2.5), образец из сплава магния МА8 с покрытием ГП-1ИД обладает самыми высокими антикоррозионными свойствами среди представленных образцов.

Таблица 2.6

Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытий, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе 22 ч выдержки в 3% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО-покрытие</i>						
0,17	$9,29 \cdot 10^{-6}$	0,86	134,4	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,86	2 527
10,2	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,83	24,7	$4,83 \cdot 10^{-5}$	0,93	2 000
21,7	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,78	17,8	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,93	1 751
<i>ПЭО-И</i>						
0,17	$7,92 \cdot 10^{-6}$	0,47	23,4	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,87	5 523
10,2	$6,70 \cdot 10^{-6}$	0,88	200,8	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,86	3 110
21,7	$6,40 \cdot 10^{-6}$	0,90	199,7	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,87	2 584
<i>КП-Д</i>						
0,17	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,88	808,5	$7,03 \cdot 10^{-6}$	0,67	10 360
10,2	$6,31 \cdot 10^{-7}$	0,55	190,0	$9,60 \cdot 10^{-5}$	0,79	3 995
21,7	$1,24 \cdot 10^{-7}$	0,51	165,8	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,80	3 817
<i>КП-А</i>						
0,17	$1,63 \cdot 10^{-9}$	0,88	938,0	$7,04 \cdot 10^{-6}$	0,73	11 114
10,2	$3,60 \cdot 10^{-8}$	0,73	237,6	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,77	6 192
21,7	$1,65 \cdot 10^{-8}$	0,58	113	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,81	3 712
<i>ГП-ИД</i>						
0,17	$1,14 \cdot 10^{-9}$	0,89	5 360	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,65	29 068
10,2	$1,47 \cdot 10^{-9}$	0,96	360,5	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,71	3 555
21,7	$2,62 \cdot 10^{-9}$	0,93	309,0	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,77	2 701
<i>ГП-1ИД</i>						
0,17	$5,25 \cdot 10^{-9}$	0,79	3 548,0	$1,61 \cdot 10^{-6}$	0,68	106 450
10,2	$1,96 \cdot 10^{-9}$	0,87	1 031,0	$5,28 \cdot 10^{-6}$	0,74	13 946
21,7	$2,78 \cdot 10^{-9}$	0,85	835,5	$5,53 \cdot 10^{-6}$	0,78	12 995
<i>ГП-1ИА</i>						
0,17	$4,07 \cdot 10^{-9}$	0,80	1610,0	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,73	51 048
10,2	$1,08 \cdot 10^{-8}$	0,78	729,0	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0,73	11 151
21,7	$4,23 \cdot 10^{-8}$	0,69	581,0	$5,99 \cdot 10^{-6}$	0,80	10 167

Данный тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности тока коррозии (после 10 мин выдержки в 3% NaCl $I_C = 3,02 \cdot 10^{-7}$ А/см², после 22 ч выдержки $-1,64 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 10 мин выдержки $R_p = 1,06 \cdot 10^5$ Ом·см², после 22 ч – $1,83 \cdot 10^5$ Ом·см²). Изменения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для исследуемых поверхностных слоев (рис. 2.43а) также демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость

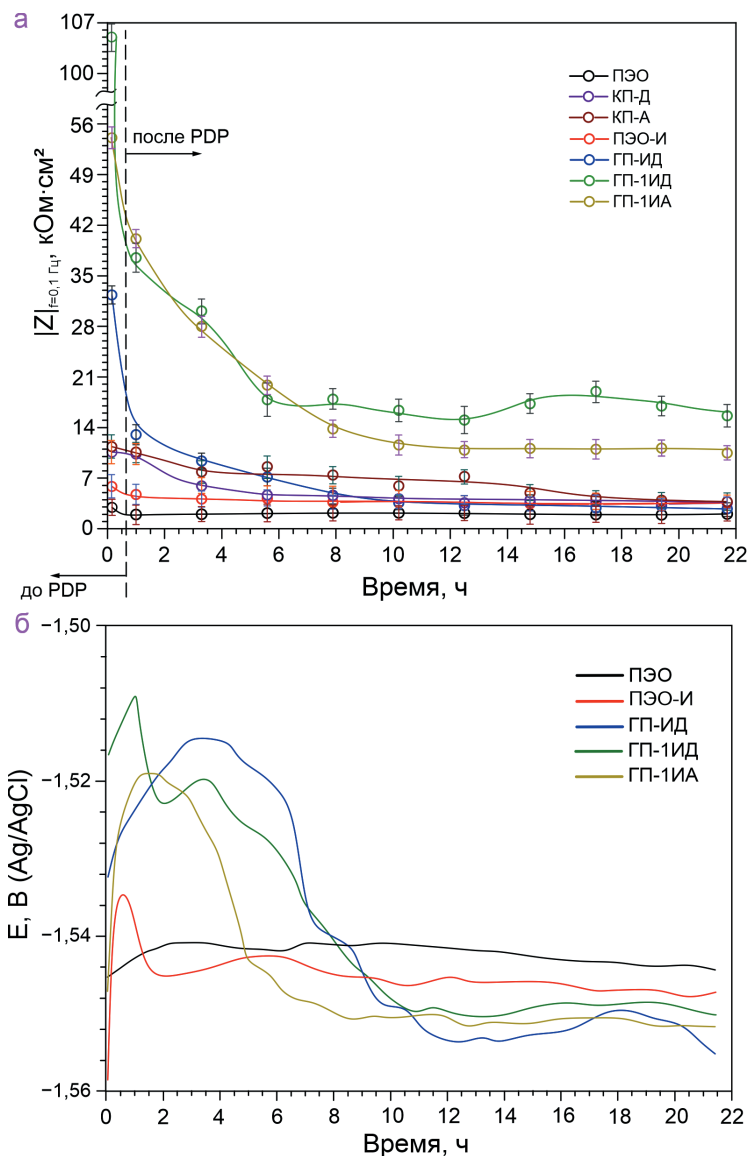


Рис. 2.43. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (а), и электродного потенциала (б) в течение 22 ч выдержки образцов в 3% растворе NaCl

в среде NaCl для образцов с ГП-ИИД. Это подтверждается наиболее высоким значением модуля импеданса после 5 ч выдержки, а также динамикой его изменения, свидетельствующей о проявлении свойств самозалечивания: в период 8–18 ч выдержки наблюдаются стадии роста $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$.

Эффект самовосстановления основан на формировании защитного слоя на поверхности зоны разрушения покрытия, образованной в процессе деградации покрытия при выдержке материала в коррозионной среде. Эта защитная пленка, образующаяся в результате действия ингибитора коррозии, предотвращает интенсивную деградацию материала. Однако поскольку этот новообразованный слой не является исходным ПЭО-покрытием и обладает меньшими защитными характеристиками, результаты EIS не показывают повышения антикоррозионных свойств до начальных, измеренных до момента разрушения покрытия. Этот поверхностный слой, образующийся в области поврежденного участка покрытия (содержащего ингибитор), обеспечивает магниевому сплаву лучшую защиту от коррозии по сравнению с системами покрытий, не содержащими ингибиторов. Таким образом, гибридные покрытия имеют более низкую скорость разрушения образцов по сравнению с базовым ПЭО-слоем (рис. 2.43а).

При анализе параметров, определенных с помощью PDP и EIS, была установлена невысокая корреляция данных плотности тока коррозии со значениями модуля импеданса, измеренными на низкой частоте (табл. 2.5). Это можно объяснить различиями методик использования этих электрохимических методов. Эффект поляризации, реализуемый при PDP-измерениях, может усилить деградацию образца и обеспечить более высокую скорость образования продуктов коррозии по сравнению с процессом коррозии, реализуемым во время EIS-теста, который проводился при ОСР. Кроме того, поляризация может изменить активность ингибитора коррозии и усилить эффект самовосстановления образцов с покрытиями, содержащими 8HQ. Таким образом, результаты, полученные с помощью PDP-измерений, отражают более высокую защитную способность образцов после 22-часовой выдержки по сравнению с коррозионной стойкостью, оцененной по данным EIS. Плотность тока коррозии и значения скорости коррозии изменяются незначительно по сравнению с модулем импеданса, измеренным на низкой частоте. Расхождение данных EIS и PDP было также показано в работе [80]. Тем не менее обоими методами было установлено, что лучшими защитными свойствами обладает образец ГП-ИИД (табл. 2.5 и 2.6).

Изменения электродного потенциала во время выдержки образца в 3% растворе NaCl обнаруживают общую тенденцию снижения значения данного параметра, что обусловлено постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала (рис. 2.43б). Для ГП-ИИД это снижение наиболее равномерное, что указывает на продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения. Более высокие значения электродного потенциала после 10 ч для ГП-ИИД (в сравнении с ГП-ИД и ГП-ИИА) обусловлены более низкой электрохимической активностью материала, более высокими изоляционными свойствами гибридного покрытия и лучшей реализацией эффекта самозалечивания. Стадии увеличения электродного потенциала в процессе выдержки образцов связаны с образованием защитной пленки $(\text{Mg}(\text{8HQ})_2)$ на участках поврежденного вследствие деградации покрытия.

Чтобы доказать эффект самовосстановления покрытия, содержащего ингибитор, было проведено 7-дневное испытание на выдержку образцов в 3,5% растворе NaCl. Для этого образцы размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм помещали в раствор (1000 мл) при комнатной

температуре. По окончании испытаний образцы подвергались ультразвуковой очистке в деионизированной воде для удаления продуктов коррозии.

Судя по фотографиям образцов до и после выдержки в 3,5% растворе NaCl в течение 7 сут (**рис. 2.44**), интенсивная коррозионная деградация характерна только для образца с ПЭО-покрытием, не содержащим ингибитора. Другие типы образцов демонстрируют более высокую целостность защитного слоя. На поверхности образца КП-Д обнаруживаем небольшие питтинговые участки. Образец ГП-1ИА имеет меньшую площадь коррозионной деградации по сравнению с образцами с базовым ПЭО-покрытием, композиционными слоями (КП-Д и КП-А) и ГП-ИД. Наилучший внешний вид зафиксирован у образца ГП-ИД. Данный образец с гибридным покрытием не имеет явных питтингов, образующихся при воздействии агрессивной среды.

Износостойкость образцов с защитными покрытиями

Износостойкость сформированных покрытий оценивали с помощью трибометра CSM (CSM Instruments, Пезо, Швейцария). Трибологические испытания проводились по схеме «шарик–диск» с использованием в качестве контртела корундового шарика ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) диаметром 10 мм. Эксперименты проводили в условиях сухого трения при комнатной температуре.

Износ ($\text{мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$) рассчитывали в соответствии с уравнением (2.4).

$$\text{Износ} = \Delta V / NF, \quad (2.4)$$

где ΔV – величина потери объема образца в результате трибологических испытаний, F – приложенная нагрузка, равная 10 Н, N – расстояние, пройденное шариком при трении образца. Величину потери объема образца определяли по формуле $\Delta V = S \times l$, где S – площадь поперечного сечения, l – длина дорожки. Линейная скорость вращения и диаметр дорожки составляли 50 мм/с и 10 мм соответственно.

Анализ результатов трибологических характеристик сформированных поверхностных слоев позволил определить значительное увеличение износостойкости образца после формирования гибридного покрытия (**табл. 2.7, рис. 2.45**). В результате обработки образца с ПЭО-покрытием поликапролактоном с ингибитором износ покрытия снизился в 25 раз.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магневых образцов (на примере сплава МА8). Изучена возможность усиления антикоррозионных свойств базовых покрытий и удержания ингибитора в порах ПЭО-слоя (снижение самопроизвольного выхода ингибитора, не связанного с процессом коррозии) путем модификации биодеградируемым полимерным материалом – поликапролактоном. Представлены способы создания покрытия с помощью растворов ПКЛ в дихлорметане и ацетоне. Определена оптимальная концентрация ПКЛ в растворах (60 г/л). Разработаны режимы формирования гибридных покрытий со свойствами самозалечивания посредством комбинированной обработки ПЭО-слоев поликапролактоном и 8-оксихинолином. Установлено, что среди всех исследуемых слоев наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные ПЭО-покрытия, полученные обработкой в растворе дихлорметана, содержащем 60 г/л ПКЛ и 15 г/л 8HQ (ГП-ИД). Эффективность действия ингибитора в составе гибридных покрытий достигает 80,1 %.

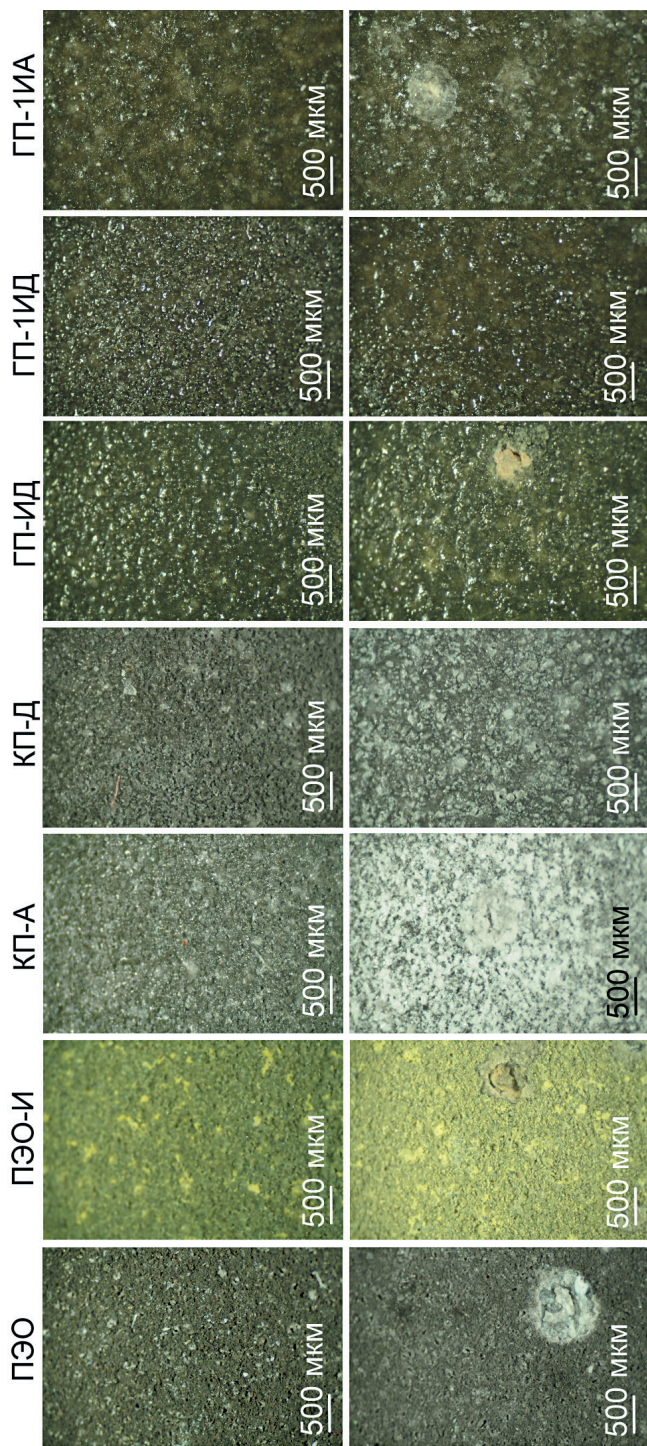


Рис. 2.44. Фотографии образцов до (верхняя панель) и после 7 сут (нижняя) выдержки в 3,5% растворе NaCl

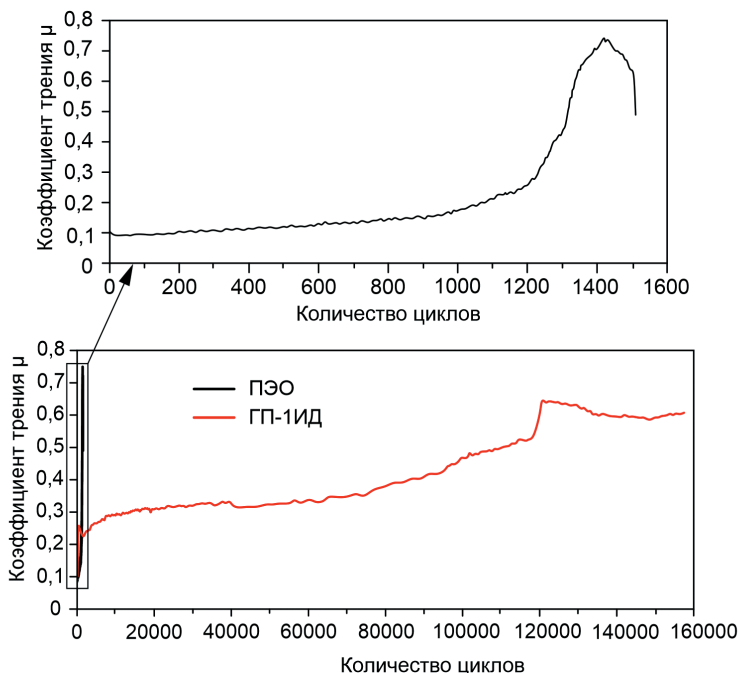


Рис. 2.45. Зависимость коэффициента трения от количества циклов для образцов с различной поверхностной обработкой

Таблица 2.7

Результаты трибологических испытаний

Тип образца	Число циклов	Расстояние, м	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
ПЭО	1385	48	$(1,34 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$
ГП-1ИД	157481	5654,7	$(5,28 \pm 1,00) \cdot 10^{-4}$

2.6.2 Стеаратсодержащие защитные слои

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

Биологически активным и безопасным защитным агентом, замедляющим процесс коррозии магния, помимо 8HQ является стеариновая (октадекановая) кислота (СК),

которая относится к наиболее распространенным в природе насыщенным жирным кислотам, входящим в состав жиров животного происхождения. Как и другие жирные кислоты, стеариновая кислота применяется в косметической промышленности, а также в фармацевтике и биомедицине в качестве адъювантов (веществ, используемых для усиления иммунного ответа при введении одновременно с иммуногеном – «производителем антител» [332]) и химических агентов доставки лекарственных препаратов. Более того, жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств [333,334]. Стеариновая кислота также применяется в качестве экологически безвредной добавки при производстве смазок, резины, пластмассы, полимеров с памятью формы, керамики, выступает в качестве диспергирующего агента, поверхностно-активного вещества и т.д. [333,335–339].

В ходе исследования [340] был разработан катионно-амфифильный декстран с мицеллярной структурой, который может выполнять роль самоорганизующегося наноконтейнера для инкапсуляции и доставки рапамицина (иммунодепрессант, используемый для предотвращения отторжений органов при трансплантации). Было обнаружено, что увеличение степени сшивки стеариновой кислоты с полимером приводит к уменьшению размера частиц, а также к увеличению емкости мицеллярной структуры при загрузке рапамицина. Испытания на цитотоксичность показали, что полимеры, модифицированные СК, не оказывают токсического воздействия на модельную клеточную линию в концентрации до 0,4 мг/мл [340]. Авторы [341] сообщают о разработке твердых липидных наночастиц с использованием стеариновой кислоты для доставки кларитромицина (бактериостатический антибиотик) с целью улучшения его биодоступности.

Широкий спектр исследований СК в качестве аддитивного вещества для различных применений в фармакологии, фармацевтике и биомедицине [12–15 и др.] позволяет заключить, что данное соединение не оказывает вредного воздействия на человеческий организм и является подходящим и безопасным защитным агентом для повышения коррозионной стойкости имплантатов на основе магния и его сплавов.

Существуют работы по применению стеариновой кислоты при формировании защитных покрытий на различных металлах и сплавах с целью повышения их коррозионной стойкости и придания поверхности супергидрофобных, а также антифрикционных свойств. Например, в работе [346] СК использована в качестве модификатора цинкового нанослоя, полученного путем электроосаждения на углеродистой стали Х65. Ингибитор наносился из этанольного раствора с концентрацией 0,05 М. Результатом данной комплексной обработки было уменьшение поверхностной энергии изделия и, как следствие, смачиваемости. Авторами [347] предложен способ формирования двухслойного покрытия, содержащего стеариновую кислоту и оксид церия и позволяющего придать поверхности магниевых сплавов AZ31B супергидрофобные свойства и свойства самоочистки. Слой диоксида церия наносился методом электроосаждения, а стеариновой кислотой полученные образцы импрегнировали методом погружения и дальнейшей выдержки в 0,05 М растворе этанола. Такая поверхностная обработка позволила сформировать на поверхности магниевых сплавов иерархическую микроструктуру, обеспечивающую покрытие супергидрофобные свойства в широком диапазоне pH – от 1 до 13. В работе [348] выдержка стального образца с покрытием TiO_2/Zn в 0,04 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 10 мин приводила к существенному снижению смачи-

ваемости водой и увеличению коррозионной стойкости, а также механической и химической стабильности поверхностного слоя. Авторами [349] разработан метод формирования биополимерных композитных пленок с мицеллярной структурой и повышенной износостойкостью. Они были получены путем добавления 10 мл этанольных растворов стеариновой кислоты различной концентрации (0,08; 0,15; 0,3; 0,6 и 1,2 г) в 100 мл водного раствора гидроксипропилметилцеллюлозы. В работе [342] представлен способ формирования гидрофобных слоев на технически чистом магнии путем его анодирования и последующего погружения в этанольные растворы стеариновой кислоты различной концентрации (0,05; 0,1 и 0,15 М) с целью обеспечения ингибирования коррозии для биорезорбируемых имплантатов. Исследование [350] посвящено повышению износостойкости алюминиевого сплава 1060 при помощи стеариновой кислоты. Поверхность материала была предварительно структурирована путем обработки в растворе гидроксида натрия при 100 °С в течение 1 ч. Слой стеариновой кислоты формировали путем выдержки в 0,01 М этанольном растворе в течение 24 ч. Авторами [343] предложен способ формирования на магниевом сплаве AZ31 композиционных покрытий, содержащих фторид магния, полидопамин и стеариновую кислоту для придания биоактивности, антибактериальных свойств и коррозионной стойкости. Стеариновая кислота наносилась выдерживанием образца в 0,05 М этанольном растворе в течение 1 ч.

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

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

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

Защитный базовый ПЭО-слой формировали при помощи установки плазменного электролитического оксидирования с тиристорным реверсивным источником тока (описание см. в разделе 1.2). Работа осуществлялась от трехфазной сети с напряжением

380 В и частотой 50 Гц. Состав электролита для формирования ГФ-покрытий включал глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3 , 7 г/л). Режим оксидирования представлен в разделе 1.2. Образцы с ПЭО-покрытием были промыты в деионизированной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С.

Насыщение ПЭО-слоя ингибитором происходило при обработке образцов с оксидным ПЭО-покрытием в растворе стеариновой кислоты. Поскольку стеариновая кислота является насыщенной жирной кислотой, она малорастворима в воде и хорошо растворяется в этаноле, 2-пропаноле, гептане, гексане, ацетоне, трихлорэтилене и других органических растворителях [351,352]. Заметим, что, согласно [353], стеариновая кислота растворима в смешанных растворителях, в частности в смеси воды и этилового спирта. В данной монографии представлена сравнительная оценка свойств поверхностных слоев, полученных путем модификации ПЭО-покрытий стеариновой кислотой из растворов на основе этанола, дихлорметана и смеси этанола с деионизированной водой. Водно-этанольный раствор стеариновой кислоты в соотношении 1 : 1 был приготовлен путем растворения ее в этиловом спирте с последующим добавлением деионизированной воды при температуре 52 °С и медленного перемешивания для предотвращения пенообразования. Концентрация СК во всех растворах составила 0,1 М. Ингибиторсодержащие слои формировали методом погружения с дальнейшей выдержкой образца с ПЭО-покрытием в растворах СК в течение 60 мин. Далее образцы были плавно извлечены, высушены в сушильном шкафу при температуре от 40 до 70 °С в течение 15 мин.

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

Итак, для исследований были подготовлены образцы со следующими видами обработки.

ПЭО	Базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования <i>Композиционные покрытия на базе ПЭО-слоя</i>
КП-СВЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1
КП-СЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-СД	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
КП-П	Двукратная обработка в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане <i>Гибридные покрытия</i>
ГП-1СП	КП-СД+КП-П: одностадийная двукратная обработка в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона

ГП-2СП КП-СВЭ+КП-П: последовательная обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, а затем двукратно в растворе ПКЛ

Химический состав покрытий

Химический состав и распределение соединений по поверхности покрытия исследовали на примере КП-СВЭ и КП-П методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и конфокальной рамановской микроспектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили при использовании дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\beta$ -излучении. Спектры снимали в диапазоне $2\theta = (4-90)^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Спектры РФА-образцов (**рис. 2.46**), обработанных в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ) и в растворе поликапролактона в дихлорметане (КП-П), показали присутствие оксида магния (MgO), гидроксипатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) и силиката натрия–кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4 / \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), образованных в результате процесса плазменного электролитического оксидирования. Зафиксировано присутствие фазы магния (Mg) в результате проникновения рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. В составе покрытия КП-П установлено наличие поликапролактона ($[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-]_n$), а в составе КП-СВЭ – стеариновой кислоты ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) (**рис. 2.46**). Более того, для образца, обработанного стеариновой кислотой, были зафиксированы пики стеарата кальция ($\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$), свидетельствующие о взаимодействии кислоты с ПЭО-покрытием. Таким образом, покрытие образца КП-СВЭ включает в свой состав смесь стеарата кальция и стеариновой кислоты.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию применили для обнаружения веществ в небольшом количестве или в рентгеноаморфном состоянии. Измерения проводили на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором RHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума ($0,5 \text{ мкПа}$). Использовалось монохроматическое излучение $\text{AlK}\alpha$ с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия $\text{C } 1s$) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена Ag^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой, равный 5–10 нм.

Результаты РФЭС образцов с ПЭО-покрытием, обработанных поликапролактоном (КП-П) и стеариновой кислотой (КП-СВЭ), представлены в **табл. 2.8** и на **рисунках 2.47, 2.48**.

Анализ образцов КП-П до травления выявил присутствие 30 ат.% алифатического углерода (C–C, C–H) при 285,0 эВ, обусловленное вероятным загрязнением поверхности. Детальный анализ спектра $\text{C } 1s$ указывает на присутствие окисленных форм углерода, относящихся к структуре поликапролактона (7 ат.% приходится на $-(\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ при $E_{\text{св}} \sim 289$ эВ; 7 ат.% обусловлены связью $(-\text{O}-)[-\text{CH}_2-)$ при 286 эВ; 7 ат.% – связью $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ при 286 эВ), а также 21 ат.% углерода в неокисленном состоянии $(-\text{CH}_2-)$ при 285,0 эВ. Анализ $\text{O } 1s$ спектра позволил определить 7 ат.%, приходящихся

на $(-C(O))$, и 7 ат.% – на $(-CH_2-O-)$, что обусловлено присутствием ПКЛ. Имеющийся сверх этого кислород в количестве 7 ат.%, вероятнее всего, связан с кислородом от окисленных форм кремния, магния и $-OH$, находящихся в структуре исходного ПЭО-слоя.

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

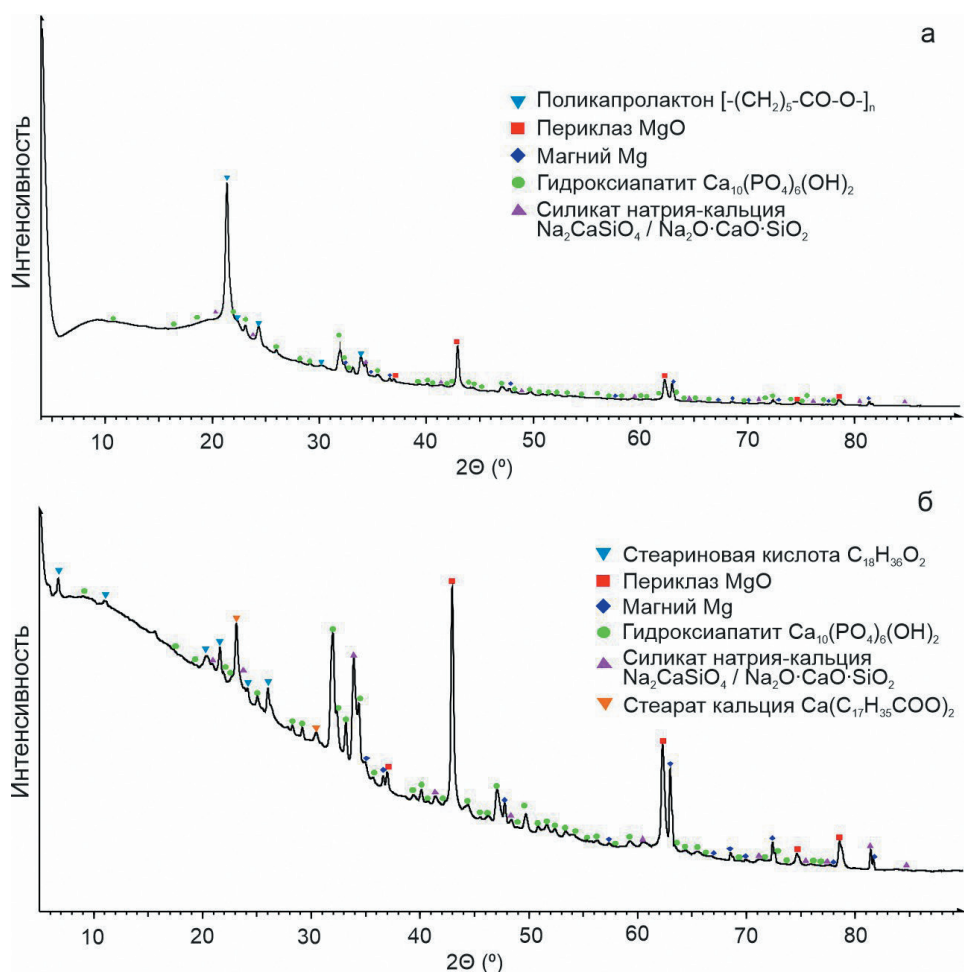


Рис. 2.46. Диффрактограммы образцов с покрытиями КП-П (а) и КП-СВЭ (б)

Таблица 2.8
 Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхности ПЭО-покрытия, обработанного поликапролактоном (КП-П) и стеариновой кислотой (КП-СВЭ)

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

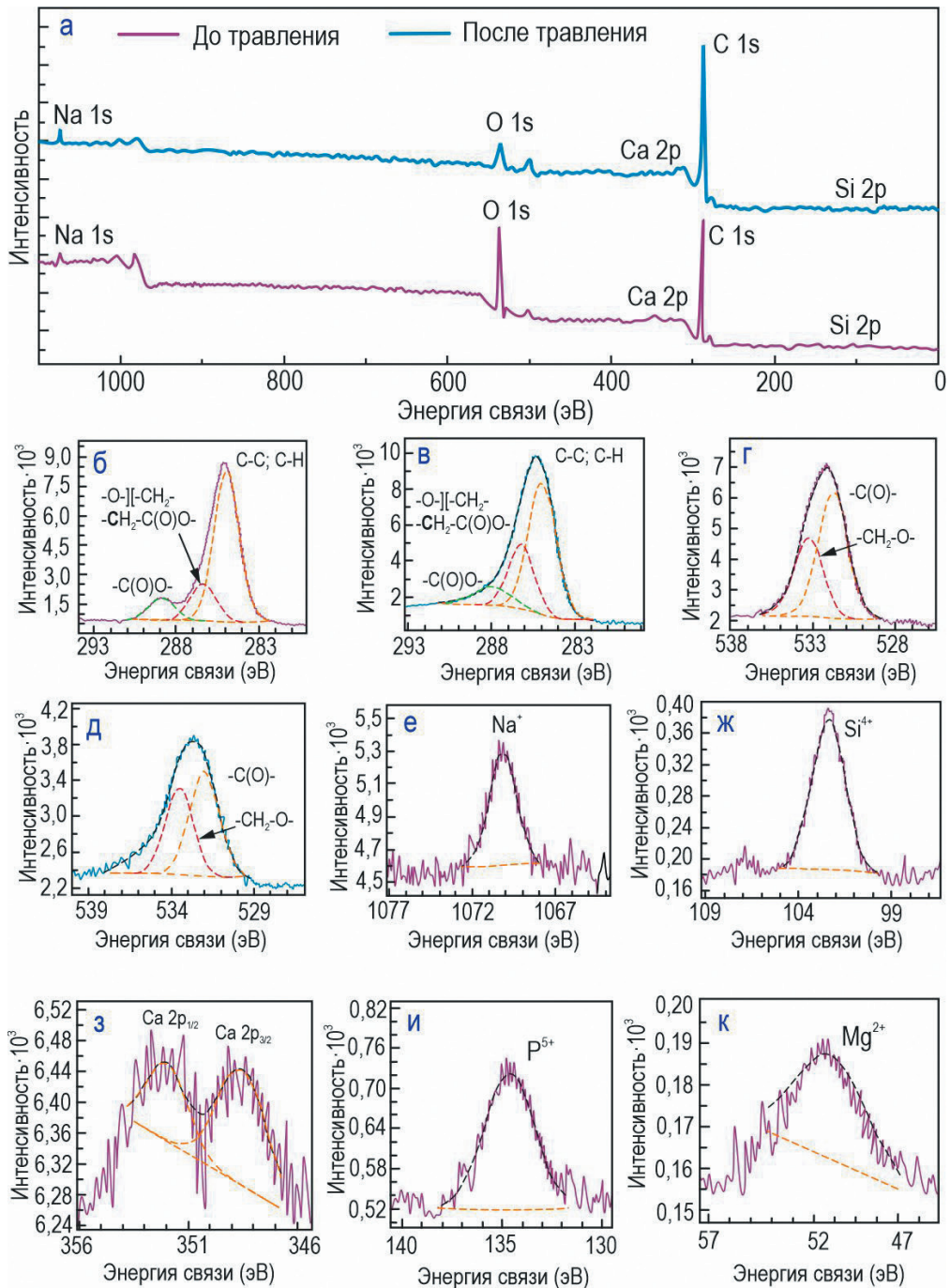


Рис. 2.47. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-П

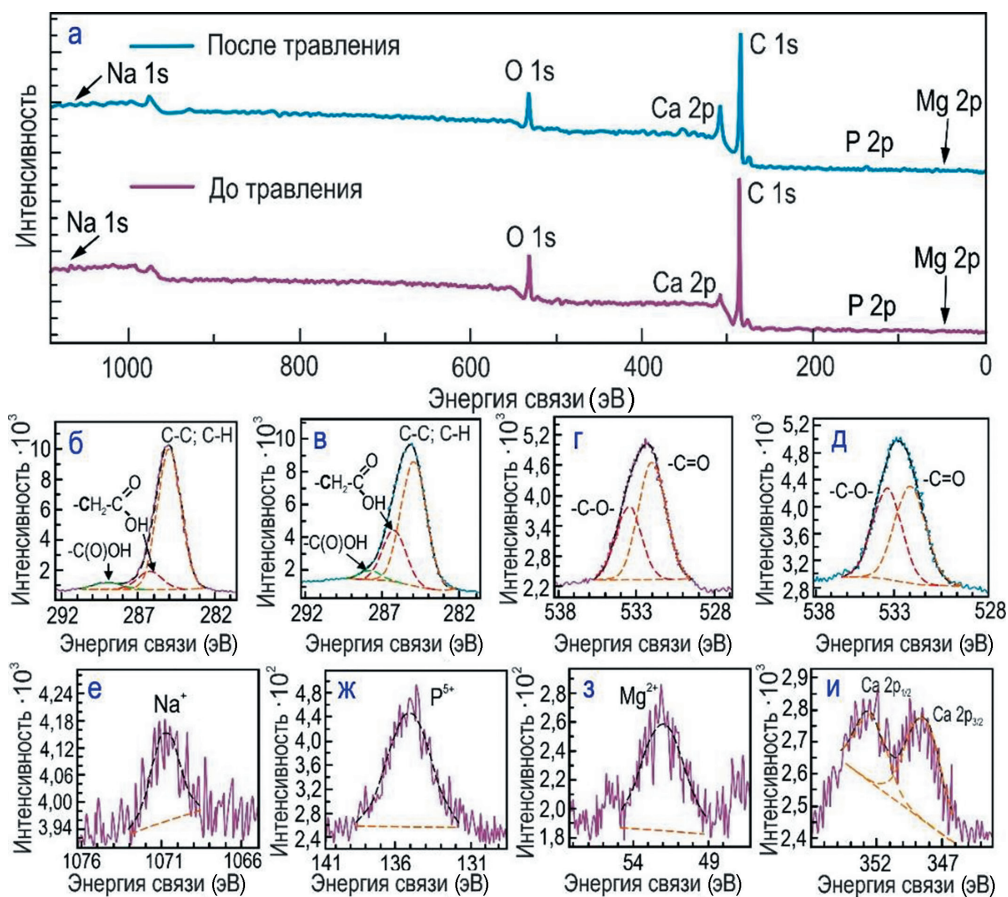


Рис. 2.48. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-СВЭ

Для образца КП-СВЭ в верхнем слое содержание углерода в окисленном состоянии ($-C(O)OH$) соотносится с количеством углерода в неокисленном состоянии (в «хвосте» стеариновой кислоты) (1 : 16). Приблизительно 4 ат.% углерода с $E_{св} = 286$ эВ следует отнести к группе ($-CH_2-$), энергия связи которой близка к $E_{св}$ расположенной рядом карбоксильной группы. Избыток углерода около 5 ат.% над стехиометрическим значением обусловлен, вероятно, загрязнением образца. Травление верхнего слоя КП-СВЭ приводит к повышению концентрации элементов, входящих в состав ПЭО-покрытия (Na, Ca, P, Mg). При этом содержание углерода и кислорода практически не изменяется. Таким образом, состав верхнего слоя образца КП-СВЭ близок по стехиометрии к стеариновой кислоте / стеарату кальция.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР). Присутствие и распределение полимера и ингибитора на поверхности тех же покрытий КП-П и КП-СВЭ изучали методом КР с помощью конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany). Конфокальная рамановская микроспектроскопия является одним из эффективных неразрушающих методов, позволяющим на микроуровне исследовать химический состав

выбранного участка поверхности образца. Спектры микрорамановского рассеяния были получены в диапазоне от 100 до 3800 см^{-1} . Снятие спектра КР проводили при помощи программного обеспечения WITec Control в течение 15 мин (90 накопленных спектров) при использовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 40 мВт. Интенсивность распределения поликапролактона и стеариновой кислоты по поверхности ПЭО-покрытия представлена в виде 2D-карт, сформированных в результате сканирования выбранного участка защитного слоя площадью 39×32 мкм (для образца КП-П) и 189×182 мкм (для образца КП-СВЭ), содержащих 35×35 и 85×85 спектров микрорамановского рассеяния соответственно. Время интегрирования при записи спектров в режиме сканирования составило 1 с.

Микрорамановский спектр, снятый с поверхности образца КП-П (рис. 2.49), показывает присутствие полос, характерных для поликапролактона. Зафиксировано несколько узких пиков при 913 см^{-1} и 980 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{COO})$ [354]. Полосы в спектральном диапазоне 1050–1120 см^{-1} при 1059 см^{-1} , 1085 см^{-1} , 1115 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей (C–C) и (C–O) (обуслов-

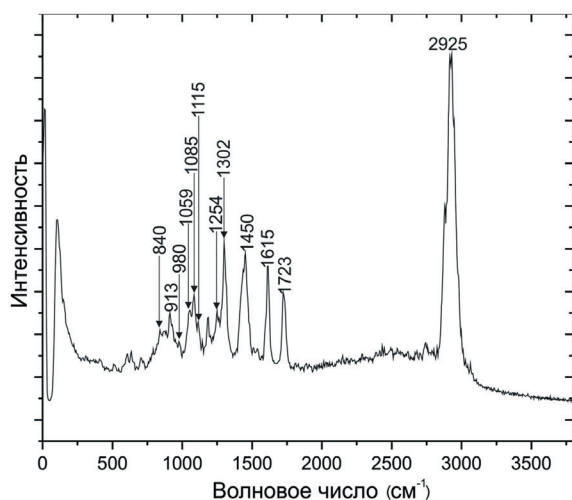
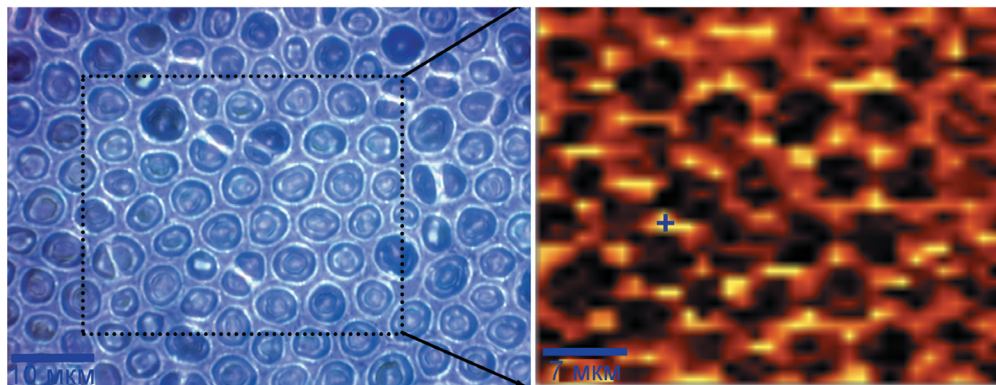


Рис. 2.49. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «+», с поверхности образца с покрытием КП-П; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения поликапролактона



ленными растяжением скелетных связей) [355,356]. Пики при 1254 см^{-1} и 1302 см^{-1} можно отнести к веерным колебаниям $\omega(\text{CH}_2)$ [354]. Полосы при 1450 см^{-1} и 1615 см^{-1} отнесены к ножничным деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ [354,357]. Типичный для ПКЛ широкий пик с центром 2925 см^{-1} может быть связан с асимметричными и симметричными валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$ [358]. Все эти полосы относятся к кристаллической фракции ПКЛ [359–362]. Однако широкий пик при 840 см^{-1} указывает на то, что аморфная фаза также присутствует в слое поликапролактона, сформированного на поверхности ПЭО-покрытия. Полоса 1723 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ [363].

Для установления интенсивности распределения поликапролактона по поверхности ПЭО-слоя была построена 2D-карта (рис. 2.49) при использовании фильтра в диапазоне спектра $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для ПКЛ ($\delta(\text{CH}_2)$ при 1450 см^{-1}). Следует отметить, что картина распределения поликапролактона на 2D-карте полностью соответствует морфологии пленки ПКЛ, представленной на оптическом изображении (рис. 2.49) сотовой структурой, образованной в результате процесса

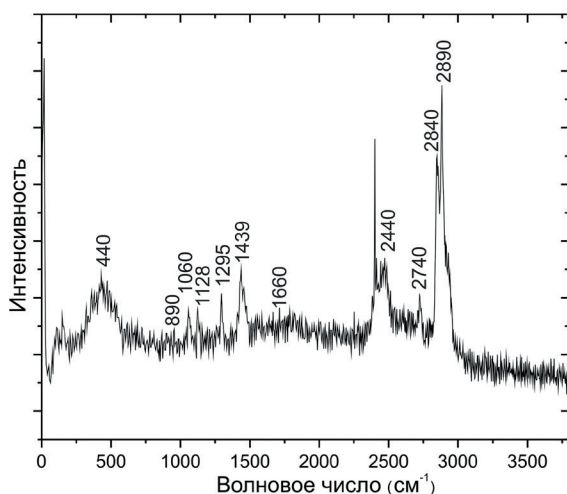
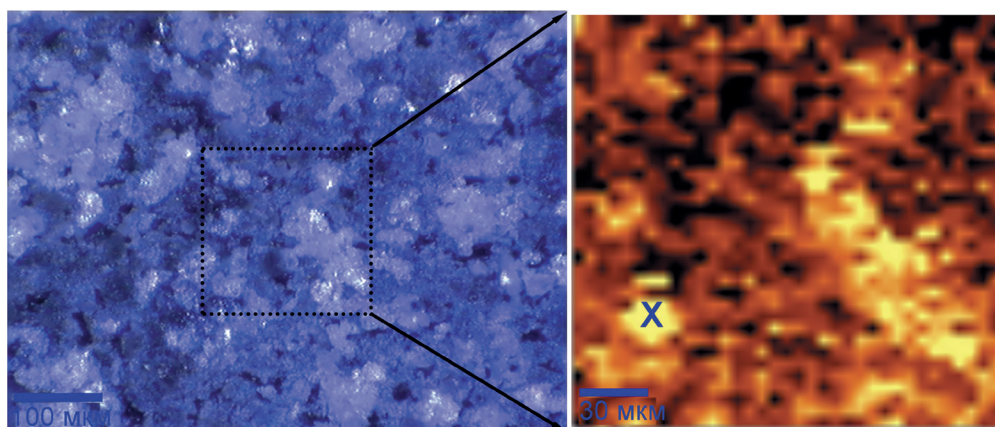


Рис. 2.50. Микрорамановский спектр, снятый в области, отмеченной на 2D-карте символом «X», с поверхности образца с покрытием КП-СВЭ; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения стеариновой кислоты



формирования и засыхания защитного слоя. Поликапролактон равномерно распределен по поверхности ПЭО-покрытия, о чем свидетельствует преобладание на 2D-карте светлых участков (определяющих зоны с высоким содержанием полимера). Области меньшей интенсивности (темные участки) соответствуют порам в защитном полимерном слое.

Для образца с ПЭО-покрытием, обработанным раствором стеариновой кислоты (КП-СВЭ), спектр микрорамановского рассеяния (**рис. 2.50**) отражает полосы, характерные для насыщенных жирных кислот. Полосы комбинационного рассеяния при 1060 см^{-1} и 1128 см^{-1} стеариновой кислоты отвечают за $\nu(\text{C}-\text{C})$ – асимметричные и симметричные валентные колебания соответственно [364,365]. Пики при 1295 см^{-1} и 1439 см^{-1} относятся к алифатической цепи стеариновой кислоты за счет деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_2)$ [365,366]. Широкая полоса при 1660 см^{-1} связана с валентным колебанием связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ в карбоксильной группе [366]. Два пика при 2840 см^{-1} и 2890 см^{-1} обусловлены симметричным и асимметричным валентными колебаниями $\nu(\text{CH}_2)$ [367]. Полоса при 890 см^{-1} относится к маятниковому колебанию метильной группы (CH_3) [366]. Все обозначенные пики, включая полосы при 2740 см^{-1} и 2440 см^{-1} , согласно литературным данным, относятся к стеариновой кислоте [366]. Широкий пик при 440 см^{-1} связан с деформационными колебаниями связи ($\text{O}-\text{Si}-\text{O}$) в силикате натрия–кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$) [366,368], присутствующего в матрице ПЭО-покрытия.

На рис. 2.50 представлены также оптическое изображение исследуемой области и распределение интенсивности стеариновой кислоты. Для построения 2D-карты был использован диапазон $2820\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, соответствующий пикам, ответственным за валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$ стеариновой кислоты. Расположение кристаллов, сформированных на поверхности ПЭО-покрытия после импрегнирования ингибитором, соответствует участкам наибольшей концентрации стеариновой кислоты (светлые области) (рис. 2.50). Следует отметить, что большая часть поверхности защитного ПЭО-слоя покрыта ингибитором коррозии, что должно положительно сказываться на повышении защитных свойств образца.

Электрохимическое поведение образцов в агрессивной среде

Исследования традиционными методами. В качестве предварительной оценки электрохимического поведения исследуемых поверхностных слоев (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП) были проведены электрохимические испытания методами электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и потенциодинамической поляризации (PDP) с регистрацией динамики изменения электродного потенциала (ОСР) во время выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Испытания проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC. Площадь исследуемой поверхности 1 см^2 . Противозлектродом служила платинированная ниобиевая сетка. Потенциал образцов измерялся относительно хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода. Образцы предварительно выдерживали в растворе в течение 60 мин для установления стационарного потенциала. Поляризация образца во время PDP осуществлялась в анодном направлении в диапазоне от $E_C - 0,25\text{ В}$ до $E_C + 0,5\text{ В}$ (E_C – потенциал коррозии) при скорости развертки 1 мВ/с . Величины потенциала коррозии E_C и плотности токов коррозии I_C оценивали с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта (LEV) согласно уравнению 1.5 [102,133,369].

Методом PDP был проведен сравнительный анализ уровня защитных свойств композиционных покрытий, полученных путем обработки в различных растворах стеариновой кислоты (**рис. 2.51; табл. 2.9**). Плотность токов коррозии I_c для образца с КП-СВЭ более чем в 6 раз ниже, чем для образца, обработанного в этанольном растворе СК (КП-СЭ), и в 4 раза ниже, чем для образца, погружаемого в раствор на основе дихлорметана (КП-СД). Более того, обработка в смешанном водно-этанольном растворителе является менее токсичной для человека и позволяет снизить воздействие на организм этилового спирта и других органических растворителей. Поэтому для проведения дальнейших исследований был выбран метод обработки образцов с ПЭО-покрытиями в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ).

Таблица 2.9

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых, для образцов, обработанных различными растворами стеариновой кислоты

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

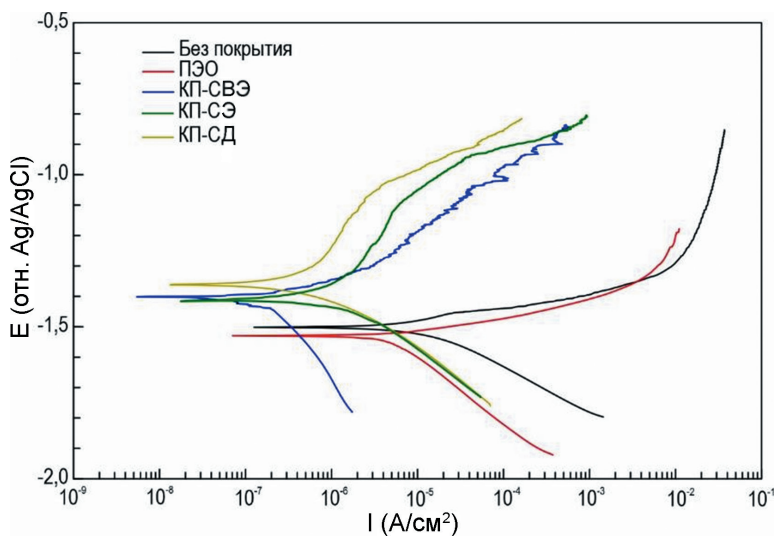


Рис. 2.51. Поляризационные кривые, полученные для образцов, обработанных различными растворами стеариновой кислоты: КП-СВЭ, КП-СЭ, КП-СД. Кривые для образца без покрытия и с ПЭО-слоем приведены для сравнения

Из сравнения результатов электрохимических испытаний методом PDP образцов с гибридными и композиционными покрытиями с ингибитором и без него (**рис. 2.52а; табл. 2.10**) можно заключить, что лучшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы магния с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Плотность тока корро-

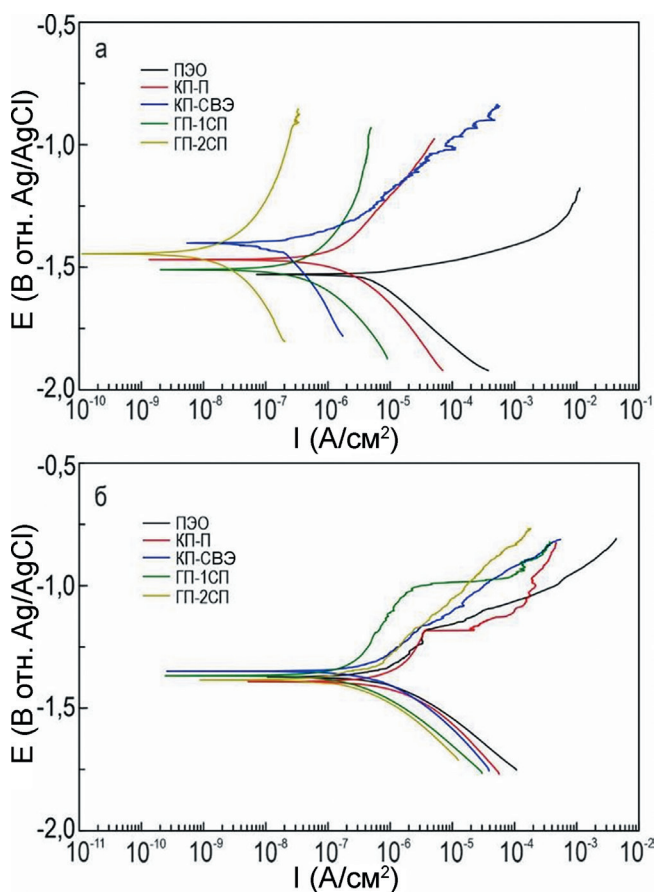


Рис. 2.52. Поляризационные кривые, полученные для образцов с различными типами покрытий, после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

зии I_C для таких покрытий была более чем на порядок ниже соответствующей величины для полимерсодержащего покрытия (без ингибитора) ($1,56 \cdot 10^{-7}$ А/см² для ГП-1СП и $1,70 \cdot 10^{-8}$ А/см² для ГП-2СП против $1,50 \cdot 10^{-6}$ А/см² для КП-П).

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному (24 ч) пребыванию в коррозионной среде. После длительного 24-часового взаимодействия материала с коррозионной средой наилучшие защитные характеристики также демонстрируют гибридные покрытия (рис. 2.52б; табл. 2.10). Так, величина плотности тока коррозии для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП ($2,7 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-2СП ($1,25 \cdot 10^{-7}$ А/см²) была более чем на порядок ниже значения для образца с покрытием КП-П ($1,92 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

При проведении EIS-испытаний запись импедансных спектров проводилась в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду каждые 2 ч. Продолжительность испытаний составила 24 ч. Уровень защитных свойств

Таблица 2.10

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

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

образцов с КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП на начальной стадии проведения долговременных испытаний показан в сравнении импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.53). Диаграммы зависимостей фазового угла от частоты для образцов с КП-СВЭ, КП-П и ГП-1СП характеризуются наличием двух выраженных временных констант (рис. 2.53в). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 2.53). Использование элемента постоянного сдвига фаз CPE вместо идеальной емкости C обусловлено повышенной гетерогенностью поверхности исследуемых систем. Комбинация структурных элементов цепочки R_1-CPE_1 в случае КП-П и КП-СВЭ характеризует сопротивление (R_1) пористой части ПЭО-слоя, импрегнированной полимерной компонентой и ингибитором коррозии соответственно, а в случае ГП-1СП – ингибитор-полимерным раствором, а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элементы R_2-CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

При моделировании импедансных спектров для образца с ГП-2СП использование схемы с двумя $R-CPE$ -цепочками применимо только к данным EIS, полученным в течение 1 ч выдержки в растворе NaCl. Дальнейшая выдержка образца характеризуется появлением третьей временной константы (рис. 2.54), что обуславливает использование эквивалентной схемы с тремя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 2.54). Для данного типа покрытий элемент R_1-CPE_1 характеризует резистивную составляющую верхнего слоя (включая сопротивление электролита в порах) – полимерной компоненты, осажденной на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия и частично запечатывающей микроконтейнеры с ингибитором, а также учитывает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2-CPE_2 -цепочкой представлен малопористый подслоя ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор коррозии, а R_3-CPE_3 используется для описания высокопористой части

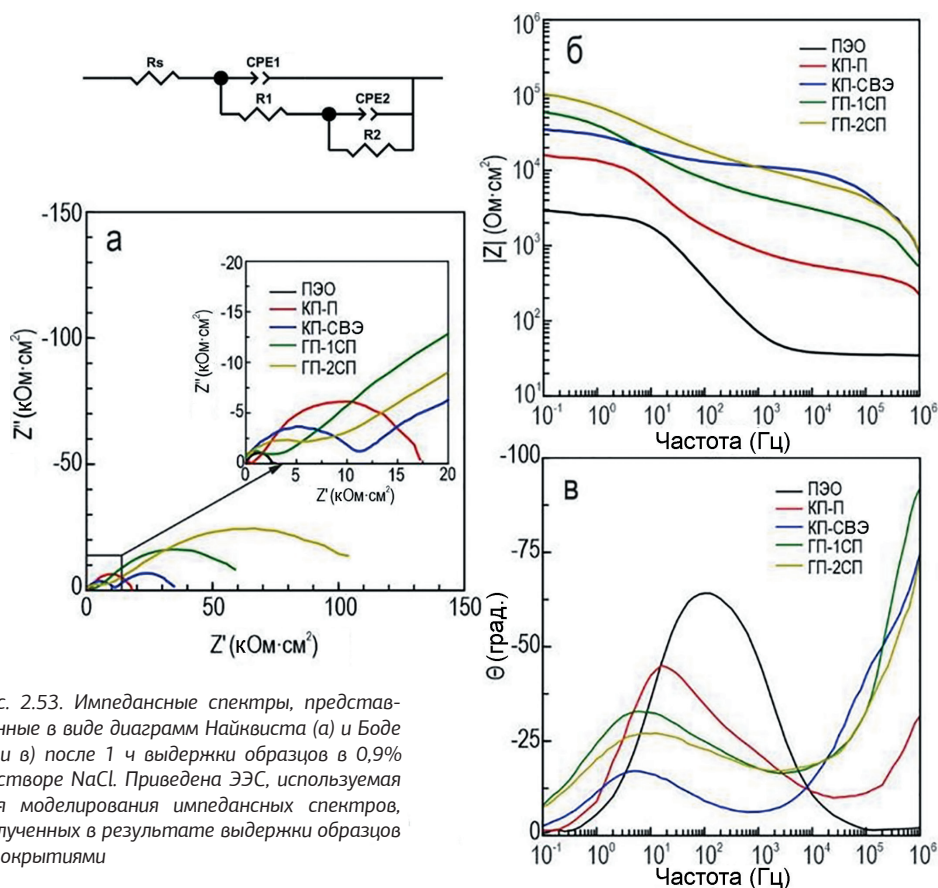


Рис. 2.53. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl. Приведена ЭЭС, используемая для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов с покрытиями

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

Эволюция расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 с различными типами покрытий в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия представлена в **таблицах 2.11, 2.12**. Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \rightarrow 0$) или емкости ($n \rightarrow 1$)) в процессе выдержки образца говорит о незначительном изменении конфигурации покрытия (морфологии, состава и свойств). В изменение параметра Q могут вносить свой вклад такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия вследствие его импрегнации ингибитором коррозии.

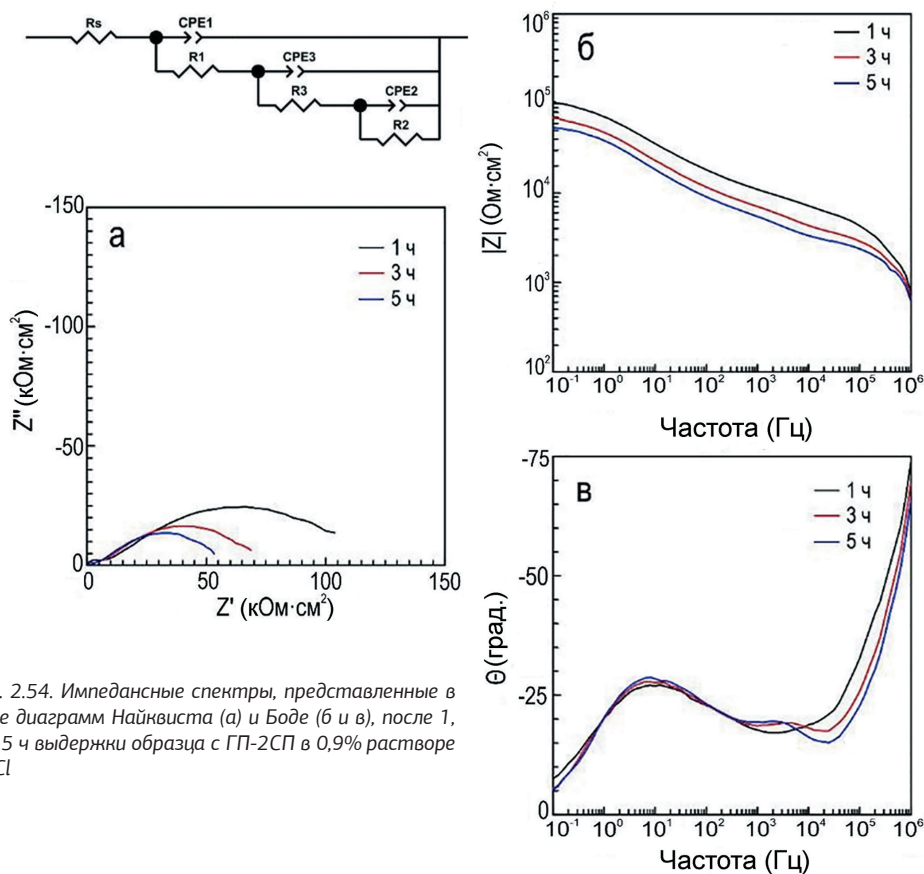


Рис. 2.54. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в), после 1, 3 и 5 ч выдержки образца с ГП-2СП в 0,9% растворе NaCl

Снижение данных параметров в процессе выдержки образцов в коррозионной среде обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Тем не менее покрытия с ГП-1СП и ГП-2СП демонстрируют высокие антикоррозионные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (таблицы 2.11, 2.12). Следует также отметить, что основной задачей защитных покрытий на поверхности биodeградируемого сплава магния, используемого для нужд имплантационной хирургии, является замедление, а не полное предотвращение протекания процесса коррозии. Задача создания такого покрытия решается в рамках настоящего исследования.

Существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП относительно соответствующего диаметра для КП-П (рис. 2.53, 2.54) после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий. Начальное значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, для образца с ГП-1СП (59 520 Ом·см²) более чем в 3 раза больше величины $Z_{|f=0,1\text{Гц}}$ для образца с КП-П (17 636 Ом·см²), а для образца с ГП-2СП его значение (104 620 Ом·см²) более чем в 5 раз выше в сравнении с КП-П (табл. 2.10). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит

Таблица 2.11

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными типами покрытий при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО</i>						
1	$8,31 \cdot 10^{-6}$	0,81	132,0	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,56	2 930
11	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,86	101,9	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,94	1 771
23	$9,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	89,6	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,87	2 215
<i>КП-СВЭ</i>						
1	$3,22 \cdot 10^{-9}$	0,81	10 489	$8,02 \cdot 10^{-6}$	0,56	27 153
11	$2,18 \cdot 10^{-9}$	0,88	1 301	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,63	9 583
23	$9,57 \cdot 10^{-9}$	0,82	566	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,69	6 778
<i>КП-П</i>						
1	$2,35 \cdot 10^{-7}$	0,57	1 942	$9,08 \cdot 10^{-6}$	0,69	16 076
11	$1,01 \cdot 10^{-7}$	0,63	1 381	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,76	11 357
23	$4,67 \cdot 10^{-7}$	0,52	896,8	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,82	7 988
<i>ГП-1СП</i>						
1	$6,36 \cdot 10^{-9}$	0,83	2 832	$5,26 \cdot 10^{-6}$	0,59	60 389
11	$4,11 \cdot 10^{-9}$	0,87	1 516	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,62	14 447
23	$1,17 \cdot 10^{-9}$	0,98	995	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,72	11 250

к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот, что указывает на хорошую совместимость данных компонент с матрицей покрытия, созданного методом плазменного электролитического оксидирования. Полученные результаты имеют большое значение для решения проблемы возможного разрушения базового ПЭО-слоя в результате химического взаимодействия с ингибирующим агентом при импрегнации. Подобный эффект отрицательного воздействия ингибитора коррозии (д/я: 2,5-пиридин дикарбоксилата) на защитные свойства ПЭО-покрытия был установлен в работе [370].

Таким образом, комплексное исследование различных защитных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевое сплава МА8 показало, что включение стеариновой кислоты в состав композиционных полимерсодержащих слоев (создаваемых на базе кальций-фосфатного ПЭО-покрытия) способствует существенному повышению коррозионной стойкости изучаемых образцов. Наилучшими защитными свойствами обладает образец с гибридным покрытием с нанесенными последовательно слоями ингибитора и полимера. Этот тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности токов коррозии (после 1 ч выдержки в NaCl $1,70 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, после 24 ч выдержки – $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 1 ч выдержки $2,60 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, после 24 ч – $1,59 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Данные по изменению величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (табл. 2.10; рис. 2.55), подтверждают вывод о том, что образцы с ГП-2СП обладают наилучшими антикоррозионными свойствами и существенно снижают вероятность деградации сплава магния в исследуемой хлоридсодержащей среде. Данные электрохимической импедансной спектроскопии (таблицы 2.11, 2.12; рис. 2.55) согласуются с результатами PDP (табл. 2.10; рис. 2.52).

Таблица 2.12
 Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образца с ГП-2СП при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_3		$R_3, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ см}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ см}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2		$Q_3, \text{ см}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_3	
1	$9,26\cdot 10^{-8}$	0,57	9335	$3,06\cdot 10^{-6}$	0,55	107 210	—	—	—
3	$6,19\cdot 10^{-8}$	0,60	3546	$3,71\cdot 10^{-6}$	0,58	68 271	$9,92\cdot 10^{-7}$	0,57	7031
5	$8,58\cdot 10^{-8}$	0,58	2994	$3,88\cdot 10^{-6}$	0,62	49 475	$1,49\cdot 10^{-6}$	0,57	6828
7	$1,67\cdot 10^{-9}$	0,86	2342	$4,61\cdot 10^{-6}$	0,64	43 583	$1,19\cdot 10^{-6}$	0,62	5636
9	$1,28\cdot 10^{-9}$	0,89	2177	$5,29\cdot 10^{-6}$	0,62	38 079	$1,30\cdot 10^{-6}$	0,63	3883
11	$1,62\cdot 10^{-9}$	0,87	2116	$6,63\cdot 10^{-6}$	0,59	35 711	$8,55\cdot 10^{-7}$	0,69	2608
13	$5,73\cdot 10^{-9}$	0,79	2140	$5,36\cdot 10^{-6}$	0,64	31 017	$2,10\cdot 10^{-6}$	0,63	2983
15	$2,12\cdot 10^{-9}$	0,86	1909	$5,68\cdot 10^{-6}$	0,66	29 432	$1,79\cdot 10^{-6}$	0,66	2346
17	$3,24\cdot 10^{-9}$	0,83	1914	$4,22\cdot 10^{-6}$	0,73	25 437	$2,90\cdot 10^{-6}$	0,63	3048
19	$4,57\cdot 10^{-9}$	0,81	1885	$4,48\cdot 10^{-6}$	0,75	25 934	$2,75\cdot 10^{-6}$	0,66	2671
21	$3,54\cdot 10^{-9}$	0,83	1702	$4,79\cdot 10^{-6}$	0,75	21 560	$3,01\cdot 10^{-6}$	0,65	2283
23	$5,59\cdot 10^{-9}$	0,80	1722	$4,82\cdot 10^{-6}$	0,76	21 371	$2,83\cdot 10^{-8}$	0,67	2101

Если сравнить наиболее коррозионностойкие гибридные покрытия, импрегнированные стеариновой кислотой и поликапролактоном (ГП-2СП) и обработанные 8-оксихинолином и ПКЛ (ГП-1ИД), то покрытие ГП-1ИД снижает плотность тока коррозии в 10 раз (табл. 2.5), а покрытие ГП-2СП – в 140 раз (табл. 2.10) относительно базового ПЭО-слоя. Из композиционных покрытий, содержащих только ингибитор, ПЭО-И уменьшает I_c в 4 раза, а КП-СВЭ – в 18 раз (в сравнении с базовым ПЭО-покрытием). Величина плотности тока коррозии в течение 24 ч выдержки для стеаратсодержащих покрытий была ниже в сравнении с покрытиями, содержащими 8-оксихинолин. Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте, после 22–24 ч выдержки в агрессивной среде, для образцов с композиционными и гибридными покрытиями, содержащими СК, были в два раза выше, чем для образцов, включающих 8НҚ. Полученные данные указывают на более высокую эффективность покрытий, пропитанных СК.

Экспериментальные данные изменения электродного потенциала (ОСР) во время выдержки образца в 0,9% растворе NaCl свидетельствуют об общей тенденции снижения значения данного параметра (рис. 2.56). Полученный результат обусловлен постепенным проникновением хлоридсодержащей среды к подложке материала. Тем не менее для ГП-2СП наблюдается наиболее равномерное снижение электродного потенциала, что указывает на более продолжительную защиту материала от коррозионного разрушения (рис. 2.56).

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была оценена на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических РДР-испытаний в соответствии с уравнением (1.6). Для КП-СВЭ ЭИ в начале эксперимента составляла 94,5 %, для ГП-1СП – 90,0 %, а для ГП-2СП – 98,9 %. После проведения долговременных испытаний в течение 24 ч эффективность ингибитора изменялась незначительно: для КП-СВЭ она составила 61,6 %, для ГП-1СП – 85,9, а для ГП-2СП – 93,4 %. Это указывает на высокую продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 0,9% растворе хлорида натрия.

Локальные электрохимические испытания. При исследовании на микроуровне коррозионного поведения образцов магниевого сплава с различными типами защитных покрытий использовались два режима съемки методами SVET/SIET: режим картирования в результате сканирования всей исследуемой поверхности образца и режим измерения локальных значений плотности тока и pH в фиксированной точке над образцом в области искусственно созданного дефекта.

В режиме картирования поверхности был изучен сплав магния с базовым ПЭО-слоем и КП-П для определения уровня антикоррозионной защиты образцов, достигаемого обработкой пористой части покрытия раствором поликапролактона. Режим измерения локальных значений в точке искусственно созданного дефекта был использован для определения влияния ингибитора, входящего в состав поверхностного слоя. Были исследованы образцы ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП, ГП-2СП.

Коррозионные свойства образцов на микро- и мезоуровне исследовали с применением локальных сканирующих электрохимических методов с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). Как было сказано выше, методы сканирующего ионоселективного зонда (SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (SVET) позволяют фиксировать, соответственно, локальные изменения концен-

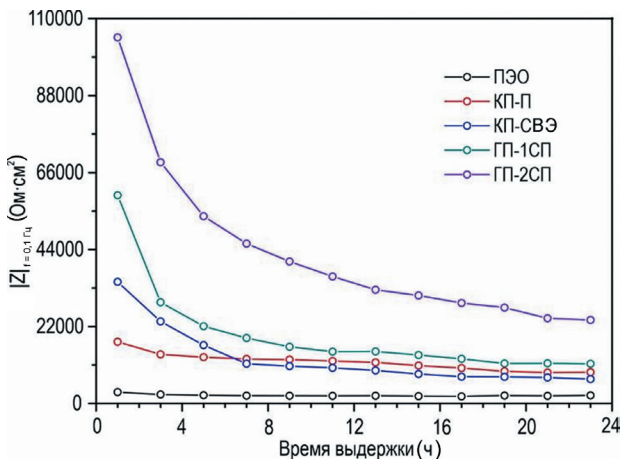


Рис. 2.55. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), от времени выдержки образца в 0,9% растворе NaCl

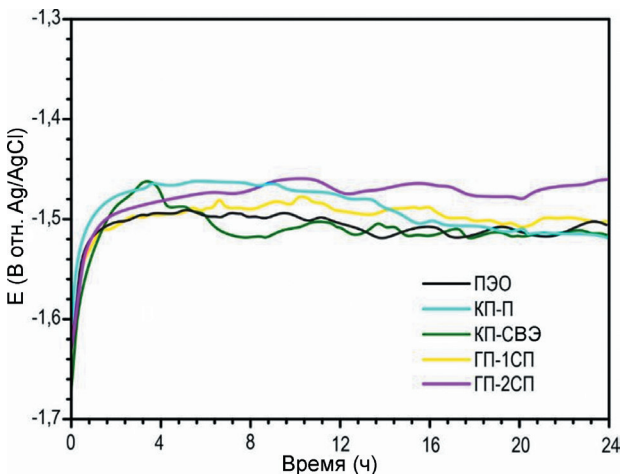


Рис. 2.56. Эволюция значений электродного потенциала исследуемых образцов с покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl в течение 24 ч

трации ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^{+} – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) и локальной плотности тока на границе раздела фаз твердое тело (рабочий электрод) / электролит. Полученные данные дают возможность оценить влияние микроструктуры и состава изучаемого материала на динамику развития процесса его коррозионной деградации. В данном эксперименте съемка образцов осуществлялась квазиодновременно в среде minimum essential medium (MEM) согласно методике, представленной в разделе 1.2.

SVET-измерения выполняли с использованием платиново-иридиевого зонда со сферическим наконечником (диаметр = 10 мкм), покрытым платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось x) и вертикальном (ось z) направлении. Результаты исследований интерпретировали с учетом направленной по вертикальной оси z -компоненты вибрации [126]. Калибровка SVET-зонда осуществлялась перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости MEM (2,5 мСм/см). Расстояние сканирующего электрода от поверхности исследуемого образца составляло 100 ± 5 мкм.

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

Согласно экспериментальным данным, представленным в нашей работе [126], среда MEM является подходящей для проведения экспериментов методами SVET/SIET, несмотря на возможное осаждение органических компонентов раствора на поверхности SVET-зонда, а также изменение свойств ионоселективной мембраны в SIET-микроэлектроде (за счет включения компонентов среды MEM в состав мембраны).

Локальные электрохимические испытания в режиме картирования были использованы для оценки влияния сформированного полимерного слоя на повышение защитных свойств покрытия. Площадь сканирования для образцов с покрытиями ПЭО и КП-П без дефекта составила около $0,15$ мм². Остальная поверхность была изолирована пчелиным воском для повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования. Время сканирования образцов составило 48 ч, количество шагов в пределах одного сканирования 41×41 (в плоскости x и y соответственно).

Оптические изображения области сканирования поверхности образцов с ПЭО и КП-П, а также карты изменения и распределения локальной плотности тока и значений pH представлены на **рис. 2.57**. Очевидно, что коррозионный процесс на поверхности данных образцов протекает по-разному.

Для сплава с ПЭО-покрытием локальный pH среды MEM спустя 1 ч выдержки образца в среде повышается с 7,3 (начальный pH среды) до 7,9, что является следствием протекания традиционных для коррозии магния электрохимических реакций, сопровождающихся подщелачиванием среды: анодной реакции растворения магния (1.8), основной катодной реакции выделения водорода из воды (1.7), второстепенной катодной реакции восстановления растворенного в воде кислорода (2.5), обобщенной реакции формирования продукта коррозии – гидроксида магния (1.10).



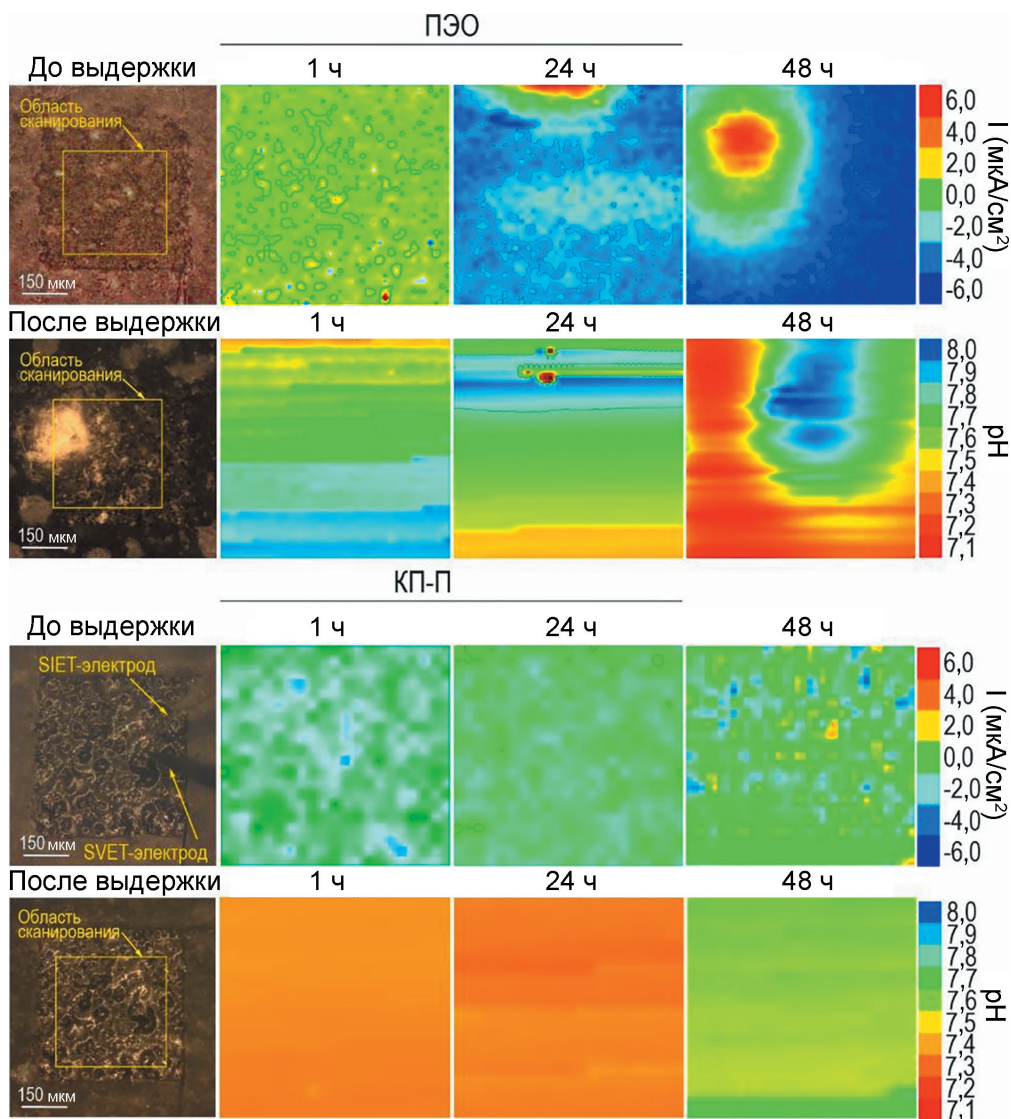
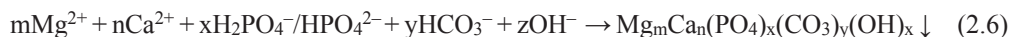


Рис. 2.57. Оптические изображения и карты распределения локальных значений плотности токов и pH на поверхности образцов с покрытиями ПЭО и КП-П, полученные до и в процессе выдержки разной длительности в среде MEM

Тем не менее, в отличие от коррозии магниевых сплавов без покрытия в растворах NaCl, когда pH за несколько минут достигает значения 10,6, в данном случае значительного повышения локального pH не происходит. Это объясняется совокупностью факторов, включающих: присутствие защитного покрытия, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке сплава; особенность коррозии магния в среде MEM, когда за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2PO_4^-

HPO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ формируется магний-карбонат-замещенный гидроксипатит (2.6) и образующиеся по реакциям (1.7, 2.5) гидроксид-ионы расходуются на формирование данного кальций-фосфатного соединения [24,371]; буферность среды MEM.



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

Более значительная активация процесса коррозии на данном образце зафиксирована спустя 24 ч выдержки в среде MEM. Методом SVET была зарегистрирована локальная анодная зона (зона с положительными значениями плотности тока) в верхней части исследуемой области. Методом SIET в этой части образца было зафиксировано локальное повышение pH (синяя область) вокруг точечных участков с меньшим значением водородного показателя (красные участки), связанных с реакцией гидролиза (1.9). Данные участки, вероятнее всего, обусловлены пористой структурой ПЭО-покрытия, способствующей проникновению агрессивной среды к подложке материала, и являются показателем зарождения питтинга в защитном слое.

Через 48 ч выдержки образца в среде MEM формируется хорошо регистрируемая методом SVET анодная зона, в которой, по данным метода SIET, за счет интенсификации параллельно протекающих реакций (1.7, 1.8, 2.5) повышается значение локального pH. Оптическое изображение поверхности образца после 48 ч выдержки подтверждает образование питтинга в области электрохимической активности, установленной методами SVET и SIET. Нарушение механической целостности защитного слоя вызывает интенсификацию коррозионных процессов. Следует отметить, что базовое ПЭО-покрытие в данном случае выполняет функцию биodeградируемого и не должно полностью изолировать имплантат от внешней среды. Тем не менее дополнительная защита должна быть создана для контроля процесса деградации материала.

Для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием (КП-П) за счет формирования дополнительного слоя ПКЛ интенсивная электрохимическая активность в течение эксперимента отсутствует. Это подтверждается низкими значениями локальной плотности тока и соответствием значения локального pH значению водородного показателя экспериментальной среды, а также отсутствием выраженных анодных и катодных зон в пределах исследуемой поверхности. Максимальные значения плотности тока в анодной зоне снижаются с 6 (для образца с базовым ПЭО-слоем) до 0,6 мкА/см², величина локального pH не превышает 7,4 в процессе 48 ч выдержки образца в среде MEM. На оптическом изображении исследуемой области после завершения эксперимента не обнаруживаются видимых изменений на поверхности материала, являющихся следствием коррозионной деградации (рис. 2.57, образец КП-П после выдержки). Внешний вид покрытия практически не отличается от начального – до выдержки образца, что в совокупности с данными низкой электрохимической активности указывает на высокие барьерные свойства сформированного защитного слоя.

Режим измерения локальных электрохимических параметров в фиксированной точке поверхности. Учитывая длительность проведения эксперимента – 48 ч (опреде-

ленную по факту разрушения базового ПЭО-покрытия) и практическое отсутствие коррозионного разрушения материала на образцах с КП-П, на поверхности исследуемых образцов с покрытиями был сформирован искусственный дефект – для ускорения процесса коррозии и определения влияния ингибитора, входящего в состав поверхностного слоя. Такой эксперимент позволяет наиболее детально установить защитные свойства исследуемых покрытий, в особенности эффект самозалечивания.

Искусственно созданный поверхностный дефект формировали с использованием скретч-тестера Revetest Scratch Tester с алмазным конусным индентором Роквелла (угол при вершине 120° , радиус скруления наконечника 200 мкм), с приложением постоянной нагрузки, равной 30 Н, до момента процарапывания покрытия до металла. Общая длина царапины составила 1 мм, при этом длина участка поверхности без покрытия не превышала 200 мкм.

Для более точного установления влияния ингибитора на подавление коррозии и определения вклада стеариновой кислоты в процесс самозалечивания предложена новая методика съемки локальных значения плотности тока и pH – в точке непосредственно над поверхностью образца в области искусственно созданного дефекта. Данная методика за счет минимизации активной площади поверхности позволяет установить в деталях изменение электрохимических параметров, отвечающих за эволюцию процесса коррозии и, таким образом, более точно определить стадийность, кинетику и механизм коррозионного разрушения образца, а также установить эффект самозалечивания сформированного покрытия. Путем непрерывной, потоковой съемки в фиксированной точке локального гетерогенного пространства можно определить вклад ингибитора в реализацию функции активной защиты от коррозии материала при формировании дефекта в покрытии. Более того, при толщине сформированного ПЭО-покрытия (90 ± 10 мкм) и толщине покрытия, содержащего дополнительный слой поликапролактона на поверхности (120 ± 5 мкм), реальное расстояние между микроэлектродами SVET/SIET и активной частью образца (подложки сплава) таково, что данные технологии могут не в полной мере улавливать изменение электрохимической активности на микроуровне. И тогда полученные экспериментальные результаты не отразят интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности изучаемого материала с защитным покрытием. Режим же съемки локальной активности материала в фиксированной точке поверхности (в зоне дефекта) позволяет максимально приблизиться к поверхности сплава и получить более реальную картину коррозионной деградации образца. Следует отметить, что подобная методика съемки электрохимических характеристик материала в точке локальными сканирующими методами SVET/SIET не встречалась нам в литературе по теме исследования и представлена в нашей работе [88] впервые.

Оптические изображения участков сканирования в точке поверхности и соответствующие статистически обработанные экспериментальные данные по SVET- и SIET-измерениям для образцов с различными типами защитного слоя с искусственно созданным дефектом приведены на рисунках **2.58**, **2.59**.

Результаты изучения локальной коррозии образца с ПЭО-покрытием без ингибитора выявляют его низкую электрохимическую активность в первые 12 ч выдержки. Этот эффект на начальном этапе взаимодействия сплава с коррозионной средой обусловлен формированием оксидно-гидроксидной пленки магния в пределах сформированного дефекта. На данном временном интервале также происходит образование кальций-фосфатного

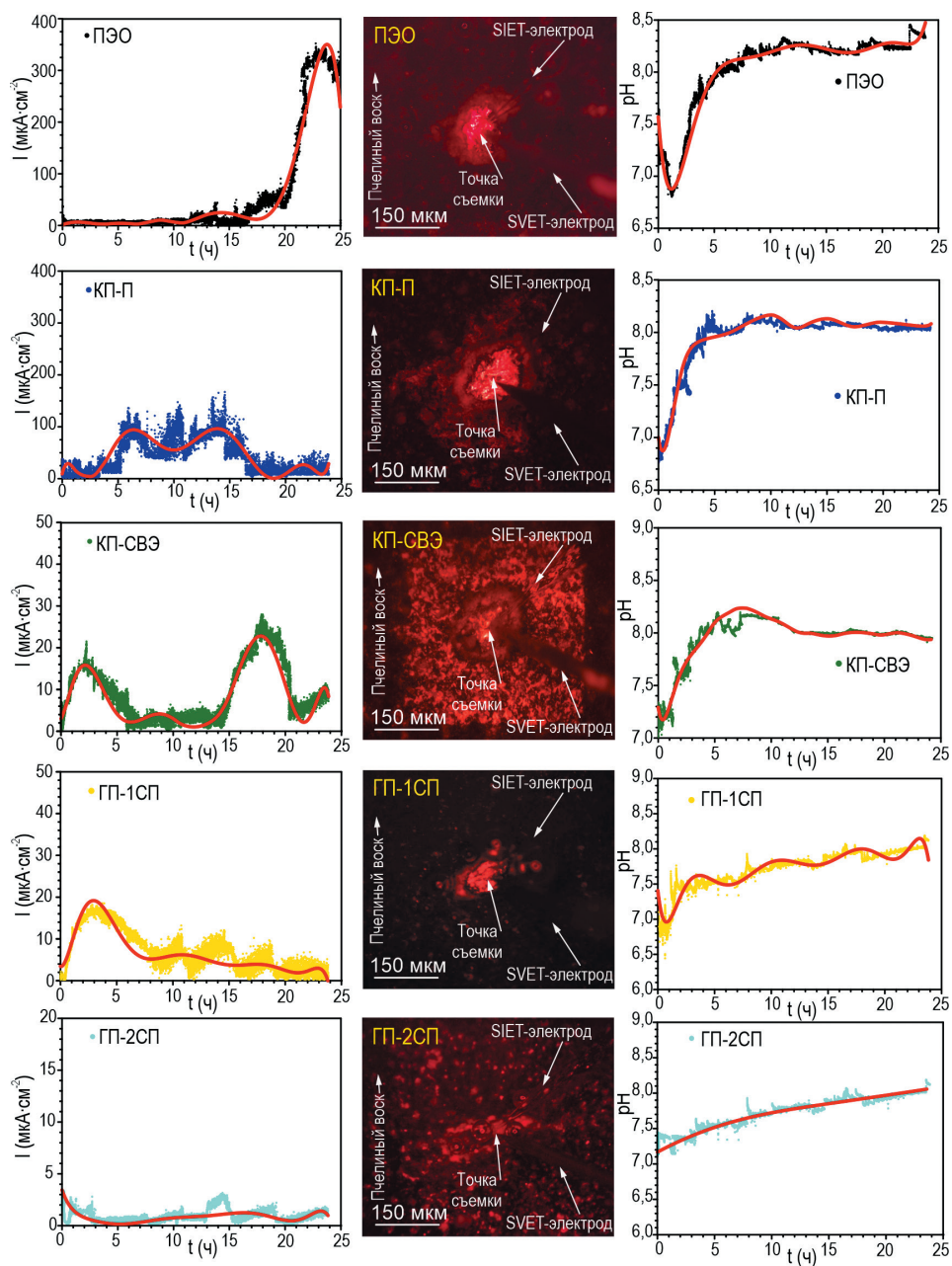


Рис. 2.58. Оптические изображения исследуемой области (полученные в первый час проведения эксперимента) и графики изменения локальных значений плотности тока и pH в процессе выдержки образцов с искусственно созданным дефектом в среде МЕМ в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью). Сплошная линия без осцилляций – линия тренда

слоя продуктов коррозии, осаждение органических компонентов МЕМ и продуктов разрушения ПЭО-покрытия. Сформированные слои временно снижают электрохимическую активность материала, а затем эта поверхностная пленка разрушается, и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается существенным снижением величины рН в первые 5 ч выдержки образца (реакция 2.6) и резким и существенным повышением величины плотности локального тока (I) и значений локального рН с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рис. 2.58, 2.59).

Активность образца с КП-П характеризуется более ранним повышением значений I и менее выраженным снижением величины рН на начальном (первые 15 ч) этапе выдержки в МЕМ (рис. 2.58, 2.59). Несмотря на импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой, в случае формирования дефекта на поверхности защитного слоя коррозионная картина в начале процесса близка к тенденции его протекания для образца с базовым ПЭО-слоем. Это объясняется тем, что защитные свойства области дефекта в покрытии КП-П (как и в случае образца с базовым ПЭО-слоем) ограничиваются формированием пленки оксида/гидроксида магния, малостабильной и быстро разрушающейся, и более коррозионно-устойчивого слоя гидроксиапатитоподобных продуктов. Тем не менее есть различие в кинетике развития процесса коррозии для образцов с ПЭО и КП-П, оно обусловлено гетерогенностью структуры магниевого сплава, неоднородным распределением локальных катодных и анодных участков на поверхности. После 5 ч пребывания образца в растворе наблюдается частичная деградация поверхностной пленки, что ведет к последующей активации эмиссии ионов магния (из подложки в раствор), разрушению близлежащего ПЭО-слоя и высвобождению дополнительных ионов кальция и фосфора (входящих в состав покрытия) (рис. 2.58, 2.59). Увеличение концентрации данных ионов в растворе способствует более быстрому формированию слоя Са-Р-продуктов коррозии, снижающего электрохимическую активность материала в точке проведения эксперимента. Отметим, что на графике изменения локальной плотности тока в диапазоне 5–15 ч наблюдается волнообразная тенденция изменения данного параметра, сопровождающаяся небольшим снижением локального

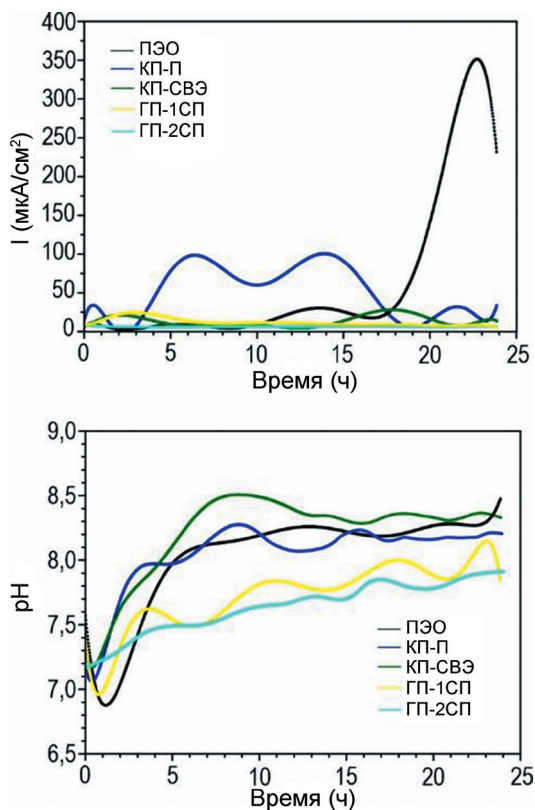


Рис. 2.59. Линии тренда, отражающие динамику изменения локальных значений плотности тока и рН для исследуемых образцов в процессе выдержки в растворе МЕМ

pH в этом временном отрезке (рис. 2.59), что подтверждает реализацию процесса формирования защитного слоя, содержащего магний-карбонат-замещенный гидроксипатит (реакция 2.6).

Образцы с введенным в состав покрытий ингибитором коррозии обнаруживают существенное повышение коррозионной стойкости. Так, для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП величина плотности локального тока в области дефекта поверхности не превышает, соответственно, 29 и 20 мкА/см², что существенно меньше максимальных значений данного параметра для образцов с ПЭО (350 мкА/см²) и КП-П (170 мкА/см²) (рис. 2.58). Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых поверхностных слоев характеризуется образец с ГП-2СП (рис. 2.58, 2.59). Это подтверждается низким значением максимальной локальной плотности тока (не выше 4 мкА/см²) и наиболее стабильным значением pH, увеличивающимся равномерно по мере выдержки образца в среде MEM. Следует также отметить, что динамика изменения значений *I* и pH описывается волнообразной линией тренда, характеризующей стадии их последовательного роста и снижения. Это свидетельство проявления ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Экспериментальные данные подтверждены результатами исследования образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде MEM: уровень защитных свойств сформированных поверхностных слоев согласуется с локальным коррозионным поведением, установленным методами SVET и SIET на микроуровне.

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

Анализ электрохимических испытаний дает представление о коррозионном поведении материала в определенный момент времени и не всегда информирует об изменении скорости коррозии.

Чтобы определить скорость коррозии и степень деградации материала в процессе длительного воздействия агрессивной среды, далее изучали поведение образцов в коррозионно-активной среде MEM в течение 7 сут.

Скорость коррозионной деградации образцов

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

После 7 сут выдержки образцов в среде MEM наиболее существенная потеря массы отмечена для образцов КП-П и КП-СВЭ, что согласуется с результатами СЭМ-ЭДС-анализа, представленными далее. Для сплавов магния с КП-П она составила $5,30 \pm 0,40$ % от первоначальной, для КП-СВЭ – $6,70 \pm 0,30$, а для образцов с ПЭО-покрытием (для сравнения) – $8,43 \pm 0,60$ %. Гибридные покрытия, полученные комбинированием вышеуказанных способов обработки ПЭО-слоя раствором поликапролакто-

на и стеариновой кислоты, особенно ГП-2СП, демонстрируют существенно большую антикоррозионную устойчивость и более высокую стабильность и целостность защитного слоя. Это подтверждается как результатами СЭМ–ЭДС-анализа исследуемых поверхностных слоев, так и полученными расчетными данными гравиметрических испытаний. Потеря массы для ГП-1СП составила $1,96 \pm 0,60$ %, что более чем в 4 раза ниже данного параметра для ПЭО-покрытия и более чем в 2 и 3 раза ниже потери массы для образцов с КП-П и КП-СВЭ соответственно. А для покрытия ГП-2СП этот параметр равен $1,46 \pm 0,40$ %, т.е. в 1,3 раза меньше, чем для ГП-1СП, и более чем в 5 раз меньше, чем для ПЭО-покрытия (рис. 2.60).

В результате пересчета потери массы образца на единицу площади поверхности вследствие выдержки его в среде МЕМ в течение 7 сут была определена скорость деградации образцов. На диаграмме рис. 2.60 приведены значения скорости деградации в $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, а также, учитывая рекомендации [6], – в мм/год. Анализ экспериментальных результатов наглядно демонстрирует снижение скорости деградации в линейке образцов ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ / мм/год):

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

Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает покрытие, импрегнированное ингибитором и полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). Для образца с гибридным покрытием ГП-2СП скорость коррозионной деградации в 5 раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. В результате проведенных исследований установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биодegradируемого магниевое сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала.

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

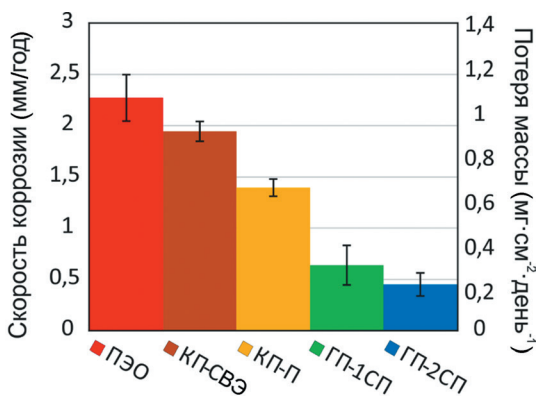


Рис. 2.60. Диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы для образцов с исследуемыми типами покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Морфология и распределение элементов по толщине исследуемых покрытий до и после 7 сут выдержки в среде MEM были установлены методом СЭМ–ЭДС-анализа с использованием прибора Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80. Для этого были подготовлены металлографические шлифы образцов путем заливки образцов эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) и дальнейшей механической обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Шлифовка осуществлялась шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600), а полировка – с помощью полировальных суконов последовательно на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Исходя из данных энергодисперсионного анализа, в составе ПЭО-слоя присутствуют соединения кальция, фосфора, магния и кислорода, являющиеся биологически значимыми микроэлементами. Они образуются в процессе ПЭО. Согласно данным рентгенофазового анализа образцов КП-П и КП-СВЭ (рис. 2.46), это оксид магния MgO, силикат натрия-кальция $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, а также кальций-фосфатные соединения, включающие гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

СЭМ–ЭДС-анализ образцов до и после 7 сут выдержки в среде MEM указывает на более интенсивное протекание коррозионного процесса на сплаве с базовым ПЭО-покрытием (рис. 2.61) и покрытием, импрегнированным стеариновой кислотой в водно-этанольном растворе (КП-СВЭ, рис. 2.62А). Для данных образцов наблюдается частичная деградация поверхностного слоя вследствие длительного пребывания образцов в среде MEM.

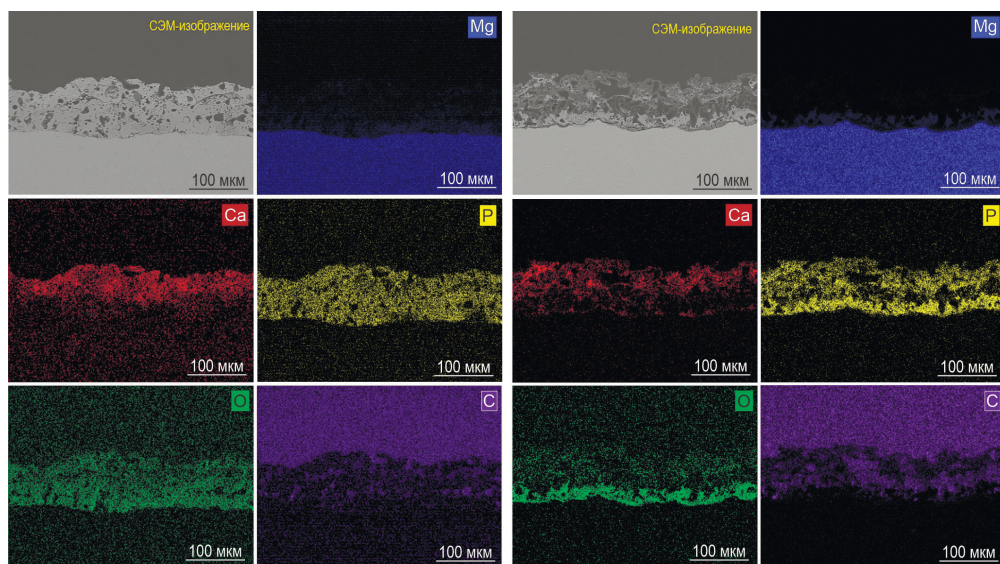


Рис. 2.61. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием до (левая часть) и после (правая) выдержки в среде MEM

Для образцов, обработанных поликапролактоном (КП-П, ГП-1СП, ГП-2СП), деградация защитного слоя не была зафиксирована (рис. 2.62 Б–Г). Морфология и интенсивность распределения элементов для данных образцов остается на уровне близком к первоначальному – до выдержки в агрессивной среде. Исходя из этого, можно сделать вывод о высокой заполняемости пор поверхностного слоя полимерным компонентом, который служит дополнительным барьерным слоем против внешнего воздействия хлоридсодержащей среды. Этот слой существенно снижает вероятность проникновения агрессивной разрушающей среды к материалу подложки и, как следствие, замедляет скорость коррозионной деградации. На рис. 2.62 В, Г можно видеть, что в результате импрегнации пористой части ПЭО-слоя полимером ингибитор коррозии надежно удерживается в порах и, в отличие от образца КП-СВЭ, начинает высвобождаться только после разрушения слоя ПКЛ и оксидной матрицы. Такая комплексная обработка, согласно данным традиционных электрохимических и локальных сканирующих электрохимических методов, приводит к повышению уровня защитных свойств сплава, а также обеспечивает более продолжительное активное подавление коррозионного процесса.

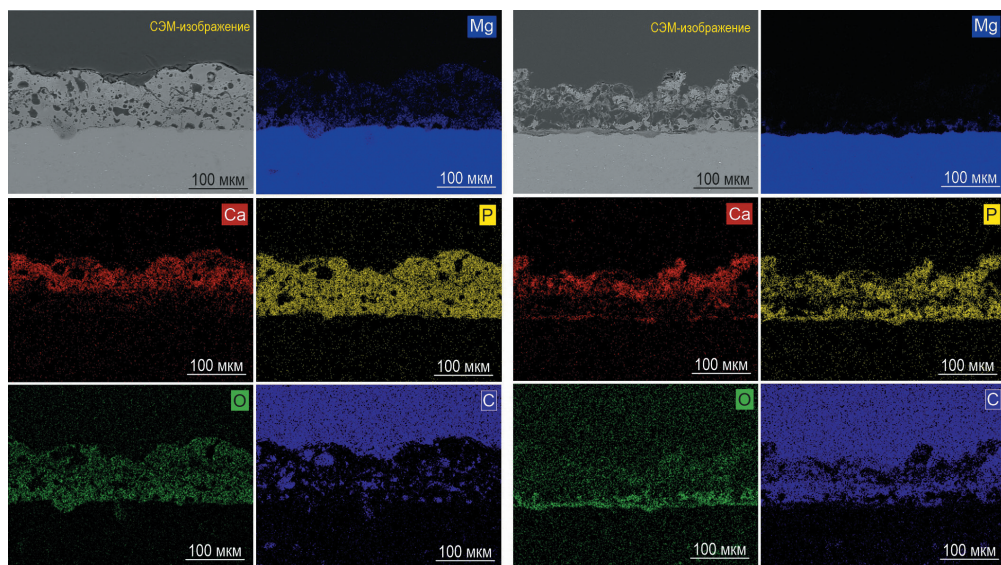
Таким образом, на базе комплексного анализа коррозионного поведения образцов биорезорбируемого магниевого сплава МА8 с защитными покрытиями в условиях *in vitro* был оптимизирован способ формирования композиционного слоя. Экспериментальные данные показали преимущества метода последовательного нанесения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

2.6.3 Церийсодержащие защитные слои

Как было сказано выше, придание поверхности защитного покрытия таких свойств, как самозалечивание, путем использования веществ, подавляющих электрохимическую активность материала, позволяет существенно пролонгировать активную коррозионную защиту материала подложки. Мы рассмотрели применение с этой целью 8-оксихинолина и стеариновой кислоты. В качестве ингибитора в составе защитных покрытий в различных научных коллективах применяют также соединения церия. Соединения Ce^{3+} обеспечивают высокий уровень коррозионной защиты благодаря осаждению пленок оксида церия [372]. В работе [373] формировали гидрофобные поверхностные пленки на основе стеарата церия методом электроосаждения на поверхность алюминиевого сплава 1060. Авторы сообщают о положительном влиянии таких ингибиторсодержащих покрытий на уровень коррозионной стойкости исследуемого материала. Снижение величины плотности тока коррозии и увеличение поляризационного сопротивления составило 4–5 порядков (в зависимости от типа покрытия) в сравнении с материалом без покрытия. Эффективность действия ингибитора для всех типов исследуемых покрытий превысила 99 % [373]. В работе [374] представлен способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 при помощи композиционных покрытий с нитратом церия и полиакриламидом, полученных на базе ПЭО-слоев. Сообщается, что результаты испытаний в камере соляного тумана образцов с предварительно нанесенным дефектом подтвердили способность покрытий к самозалечиванию. Авторами [375] описан способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 с помощью церийсодержащих слоистых двойных

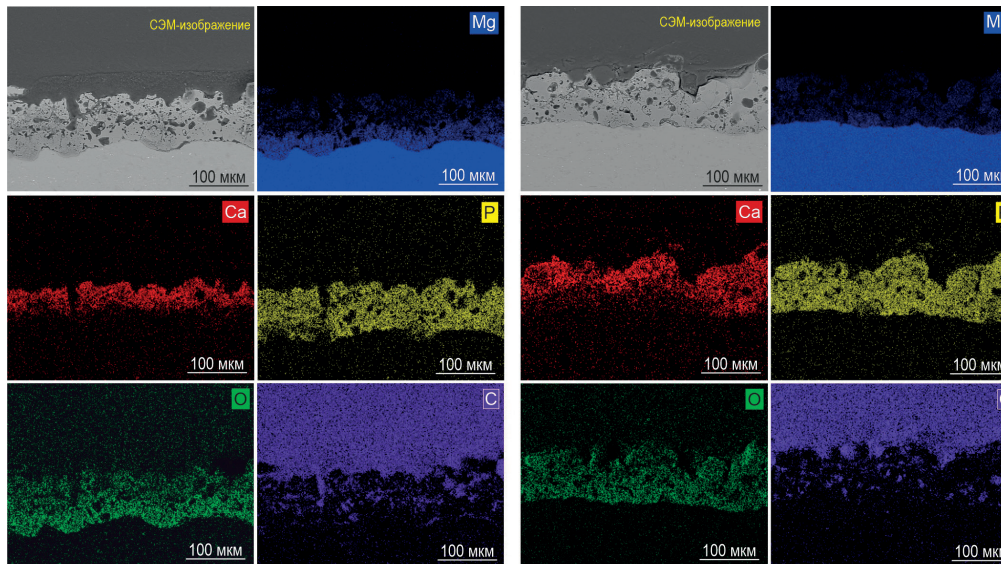
А

КП-СВЭ



Б

КП-П



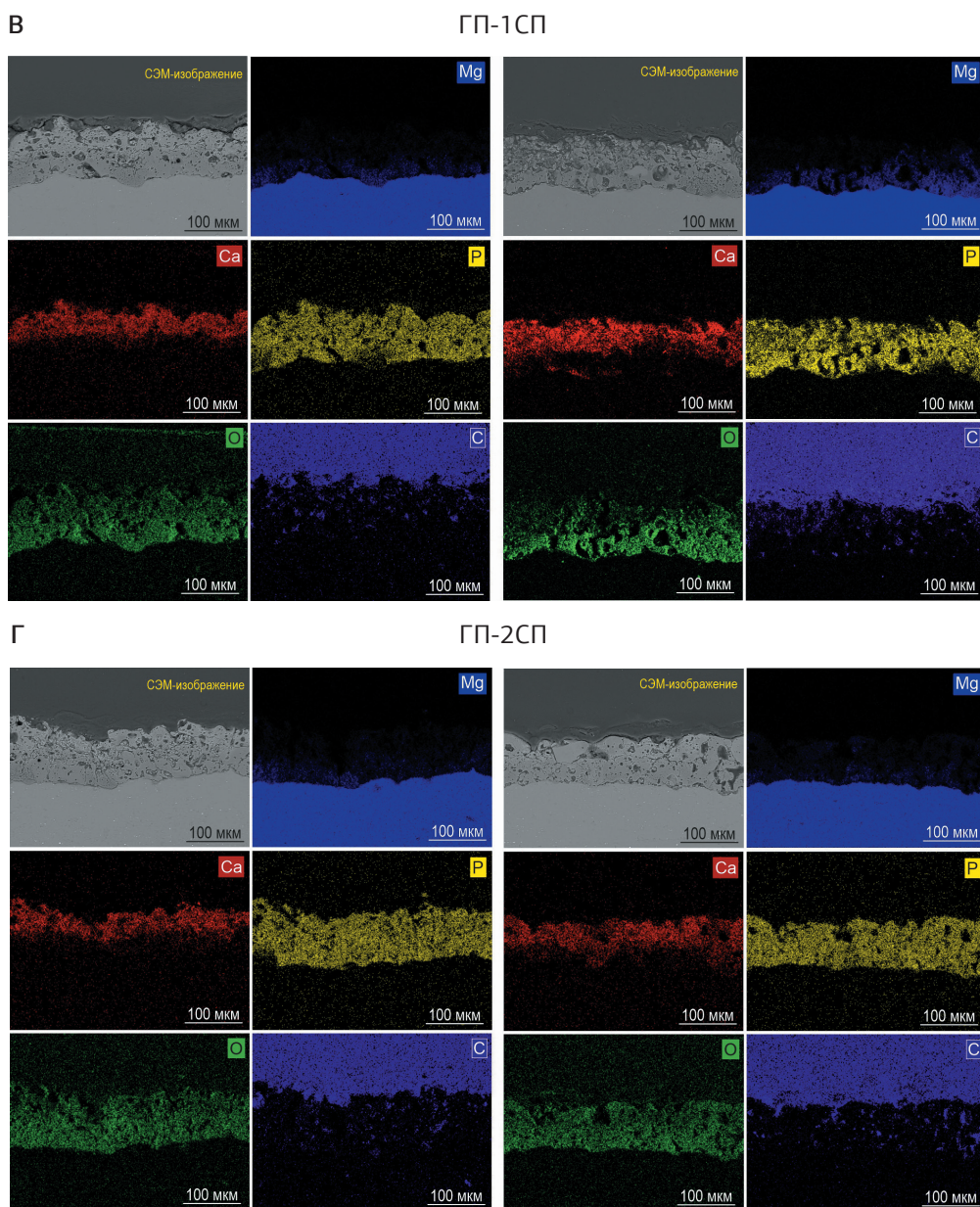


Рис. 2.62. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (левая часть) и после (правая) 7 сут выдержки в среде MEM

гидроксидов. В результате модификации магниевого сплава плотность тока коррозии снизилась на 1–3 порядка в зависимости от типа покрытий. Широкое распространение получил синтез ингибиторсодержащих полимерных микрокапсул. В результате изучения влияния размера полимерных микрокапсул, содержащих нитрат церия, на коррозионные свойства стали установлено, что осаждение на поверхности стали церийсодержащих микрокапсул в целом оказывает положительное влияние на коррозионные свойства материала, а микрокапсулы диаметром 7–8 мкм демонстрируют наилучшую эффективность в предотвращении коррозии стальных изделий [372].

В данном разделе речь пойдет о формировании новых биосовместимых поверхностных слоев, содержащих нитрат церия, на базе биорезорбируемого гидроксиапатитсодержащего ПЭО-покрытия. Для обеспечения пролонгированного действия активной коррозионной защиты модифицированный ингибитором ПЭО-слой дополнительно обрабатывался биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном для запечатывания пор гетерооксидного покрытия. Подобные исследования в литературе нам неизвестны.

Исследования проводили на прямоугольных пластинах из магниевого сплава МА8 с размерами $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Поверхность образцов с целью обеспечения одинакового состояния и удаления дефектов обрабатывали механическим шлифованием с использованием карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до P1000 (размер зерна абразива – 14–20 мкм). Далее образцы были промыты визопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу. По той же методике подготовили для исследования и образцы магний-кальциевого сплава Mg–0,8Ca тех же размеров.

Защитные покрытия формировали с использованием установки плазменного электролитического окисления (ПЭО), состоящей из тиристорного реверсивного источника тока, управляемого компьютером. Окисление выполняли в водном ГФ-растворе (глицерофосфат кальция $C_3H_7CaO_6P$, 25 г/л, фторид натрия NaF, 5 г/л, и метасиликат натрия Na_2SiO_3 , 7 г/л) по методике, представленной в разделе 1.2.

Для повышения уровня защитных свойств сформированного гетерооксидного слоя в состав покрытия вводили ингибитор коррозии – нитрат церия. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в деионизированной воде в концентрации 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании. Водородный показатель полученного раствора доводили до нейтральных значений (7,0–7,3). С целью обеспечения наилучшего проникновения ингибирующего агента в поры ПЭО-покрытия первичная обработка осуществлялась при использовании аппарата вакуумной импрегнации Erovac (Struers, Дания). Дальнейший процесс обработки проводили при выдержке образцов в растворе ингибитора в течение 60 мин при постоянном перемешивании без вакуумирования. Образцы были плавно извлечены из раствора и высушены при $t = 40$ °С.

Запечатывание ингибиторсодержащих микроконтейнеров осуществлялось путем погружения образцов в раствор поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане. Для удаления воздуха, содержащегося в порах ПЭО-слоя, импрегнированного ингибитором, и наиболее полного заполнения покрытия полимерным материалом эту процедуру проводили в вакууме. В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана, для исключения кипения растворителя, давление в камере поддерживалось около 10–20 кПа в течение 5–10 с. Затем образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу в течение 42 ч при температуре 40 °С до полного испарения растворителя. Полимер наносился двукратно.

Таким способом были подготовлены образцы, подвергнутые следующим видам обработки.

ПЭО	Образец с базовым покрытием, полученным методом плазменного электролитического оксидирования в ГФ-электролите
КП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия
КП-П	Обработка ПЭО-образца в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
ГП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном, растворенным в дихлорметане

Химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Морфология полученных покрытий и распределение элементов по поверхности и толщине образца были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для этого были подготовлены металлографические шлифы путем заливки эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) исследуемых образцов и механической обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Шлифовка осуществлялась с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600). Полировка включала поэтапную обработку с помощью полировальных суконов на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Анализ состава и распределения элементов по поверхности и по толщине изготовленных образцов выявляет в составе образца с ПЭО-покрытием наличие магния, кислорода, кальция и фосфора (**рис. 2.63**), являющихся элементами, входящими в состав человеческой кости, а в составе композиционных и гибридных образцов, содержащих ингибитор коррозии, – наличие церийсодержащих соединений в порах и на поверхности базового ПЭО-слоя (**рис. 2.64–2.66**).

Рентгенофазовый анализ состава образцов магниевое сплава МА8 с ПЭО-покрытием, обработанным нитратом церия в концентрации 0,1 М (КП-НЦ01), выполнен с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\beta$ -излучении. Снятие спектра проводили в диапазоне $2\theta = (4-90)^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Полученная дифрактограмма (**рис. 2.67**) показывает в составе композиционного слоя наличие периклаза (MgO), форстерита (Mg_2SiO_3), стехиометрического гидроксипатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), а также смешанного соединения – фосфата натрия–магния ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$), образованных в результате плазменного электролитического оксидирования. Зафиксировано также присутствие Mg, связанное с проникновением рентгеновского излучения до металлической подложки сплава. Выявлен оксид церия Ce_7O_{12} , образованный в результате частичного окисления церия (III) в процессе сушки образца в сушильном шкафу или вследствие протекания возможных окислительно-восстанови-

тельных реакций в процессе выдержки образца магния в водном растворе ингибитора (за счет присутствия растворенного кислорода в растворе).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для установления точного химического состава поверхностного слоя образца. Измерения проводили на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором РНОIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось немонахроматическое излучение $AlK\alpha$ с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена Ag^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления удален слой, равный 5–10 нм.

Методом РФЭС исследовали образцы с композиционным покрытием, содержащим наибольшее количество импрегнированного в состав покрытия ингибитора (КП-НЦ01) (рис. 2.68; табл. 2.13). Для данного образца до травления установлено наличие церия в степени окисления Ce^{3+} и Ce^{4+} (при этом доминирует форма Ce^{4+} согласно сателлиту у 918 эВ). После травления верхнего слоя сформированного покрытия (рис. 2.68б) интенсивность характеристических пиков для Ce^{3+} увеличилась, это означает, что соединение в данном состоянии в большей степени сосредоточено во внутренних и приповерхностных слоях ПЭО-слоя. Большая концентрация формы Ce^{4+} на поверхности (с образованием оксида и, возможно, нитрата церия (IV) – CeO_2 и $Ce(NO_3)_4$), вероятно, вызвана окислением церия Ce^{3+} в результате приготовления образца с композиционным и гибридным покрытиями (в частности, в результате сушки при повышенной температуре). Согласно рис. 2.68 и данным, представленным в табл. 2.13, в составе покрытия имеется фосфор, кальций, магний и фтор, поступившие сюда из состава электролита

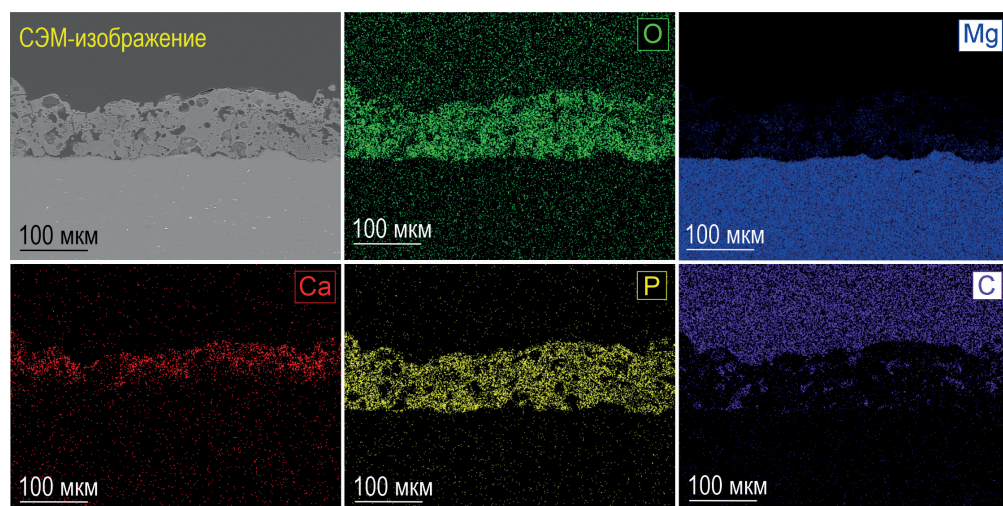


Рис. 2.63. СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием

и подложки сплава при проведении ПЭО-процесса. Присутствие азота обусловлено импрегнацией покрытия нитратом церия.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) проведена с использованием конфокального спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany) для получения спектров рамановского рассеяния в диапазоне от 100 до 1450 см⁻¹. Спектры КР были получены с помощью программного обеспечения WITec Control в течение 10 мин (60 накопленных спектров) с применением лазера с длиной волны 532 нм мощностью 40 мВ. Интенсивность распределения различных компонентов гибридного покрытия по поверхности и толщине покрытия представлена в виде 2D-карт, построенных при сканировании выбранного участка защитного слоя. В режиме сканирования время интегрирования при записи спектра было равно 1 с.

Методом КР исследованы образцы КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 с целью подтверждения результатов РФА и РФЭС и получения дополнительной информации о распределении различных фаз, входящих в состав покрытия, по поверхности и толщине защитного слоя.

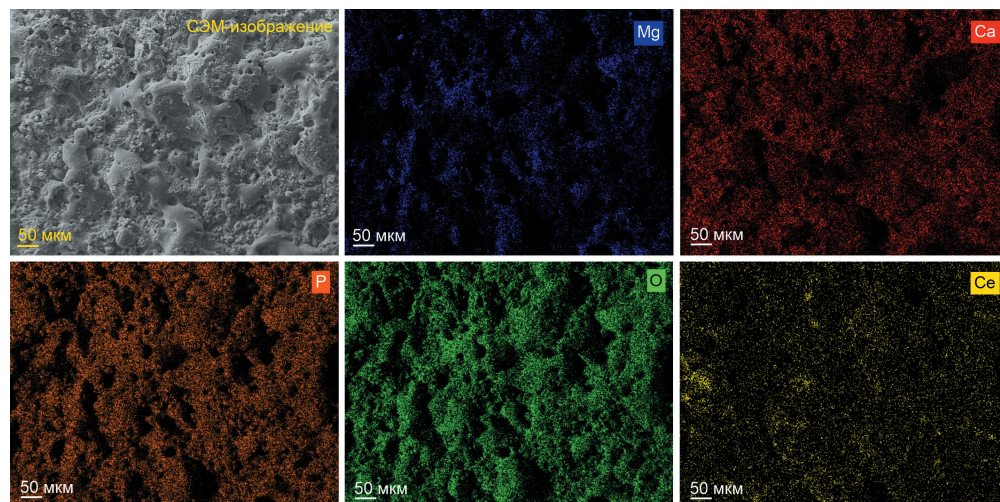
На рис. 2.69 представлено оптическое изображение исследуемой области, 2D-карты, отражающие интенсивность распределения компонентов покрытия, и микро-рамановский спектр, снятый на поверхности образца КП-НЦ01. Анализ данного спектра (рис. 2.69д) выявляет присутствие интенсивной полосы при 450 см⁻¹, которая соответствует колебаниям F_{2g} флюоритовой структуры CeO₂ (связанной с симметричным колебанием атомов кислорода вокруг Ce⁴⁺ (Ce–8O)) [376–382]. Полоса при 585 см⁻¹ обусловлена кислородными вакансиями и присутствием ионов Ce³⁺ [383], что указывает на присутствие большого количества Ce³⁺. В работе [384] был обнаружен дополнительный пик при 598 см⁻¹, отвечающий за образование большого количества Ce³⁺ и кислородных вакансий в CeO₂. В другом исследовании [385] было установлено, что появление полосы при ~620 см⁻¹ связано с дефектами, т.е. кислородными вакансиями вследствие восстановления Ce⁴⁺ до Ce³⁺. Авторы работы [386] утверждают, что для CeO₂, легированного марганцем, пики между 520 и 650 см⁻¹ можно отнести к присутствию Ce³⁺ и кисло-

Таблица 2.13

Энергия связи и элементный состав поверхности ПЭО-покрытия, обработанного нитратом церия (КП-НЦ01)

Исследуемая поверхность	Параметр	Ce 3d _{5/2}	F 1s	O 1s	N 1s	Ca 2p	C 1s	P 2p	Mg 2p
До травления	Содержание элемента, ат.%	15,0	4,0	42,0	4,7	0,8	25,0	4,5	4,0
	Энергия связи, эВ	889,6 884,0 Ce ³⁺	684,4	532,2 531,2 529,8	403,8	348,0	286,8 285,0	133,8	50,5
		886,5 881,6 Ce ⁴⁺							
После травления (10 мин)	Содержание элемента, ат.%	17,2	3,2	45,1	4,6	0,4	22,6	3,4	3,5
	Энергия связи, эВ	882,4 888,3 Ce ³⁺	686,0	532,7 531,5 530,1	403	348	286,2 285,0	134,2	52
		885,4 891,4 Ce ⁴⁺							

А



Б

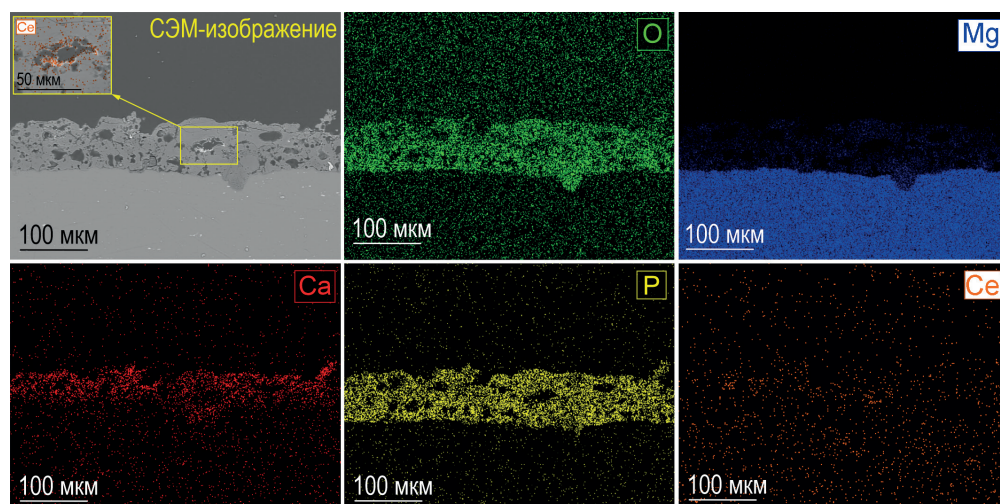


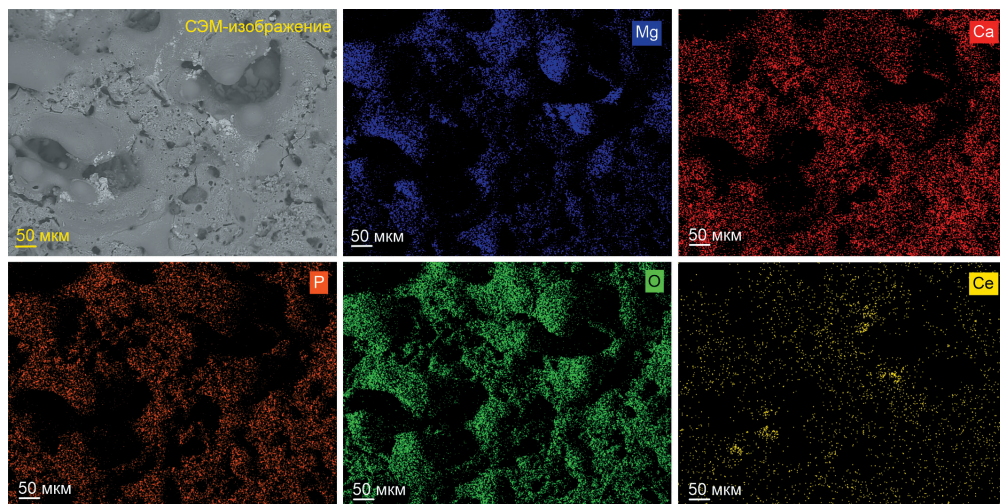
Рис. 2.64. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) образца КП-НЦ005

родных вакансий. В спектре на рис. 2.69д были установлены симметричные валентные колебания (ν_1) нитрат-аниона, проявляющиеся в виде полосы в области 1100 см^{-1} [387].

Полученные экспериментальные результаты подтверждают данные РФА и РФЭС и указывают на то, что в результате импрегнации ПЭО-покрытия нитратом церия происходит частичное окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} .

Широкая полоса при 958 см^{-1} соответствует характеристическому пику для гидроксипатита, установленному методом РФА в составе покрытия. Данный пик отвечает за симметричные валентные колебания (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы [102].

А



Б

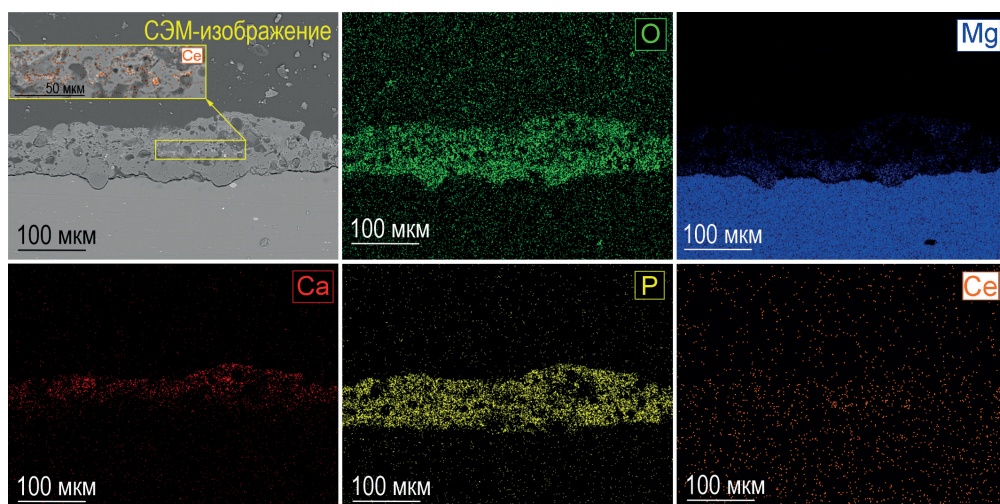


Рис. 2.65. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) образца КП-НЦ01

Для установления интенсивности распределения оксида церия и гидроксиапатита по поверхности ингибиторсодержащего покрытия была построена 2D-карта с использованием фильтра в диапазонах $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.69б) и $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.69в), соответствующих характеристическим пикам для CeO_2 (450 см^{-1}) и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (957 см^{-1}). В режиме сканирования была исследована площадь образца КП-НЦ01 $40 \times 34\text{ мкм}$, содержащая 35×35 спектров рамановского рассеяния. Анализ 2D-карты (рис. 2.69б) обнаруживает присутствие оксида церия на поверхности и в порах защитного слоя (светлая область на рис. 2.69б). Меньшая концентрация CeO_2 зафиксирована

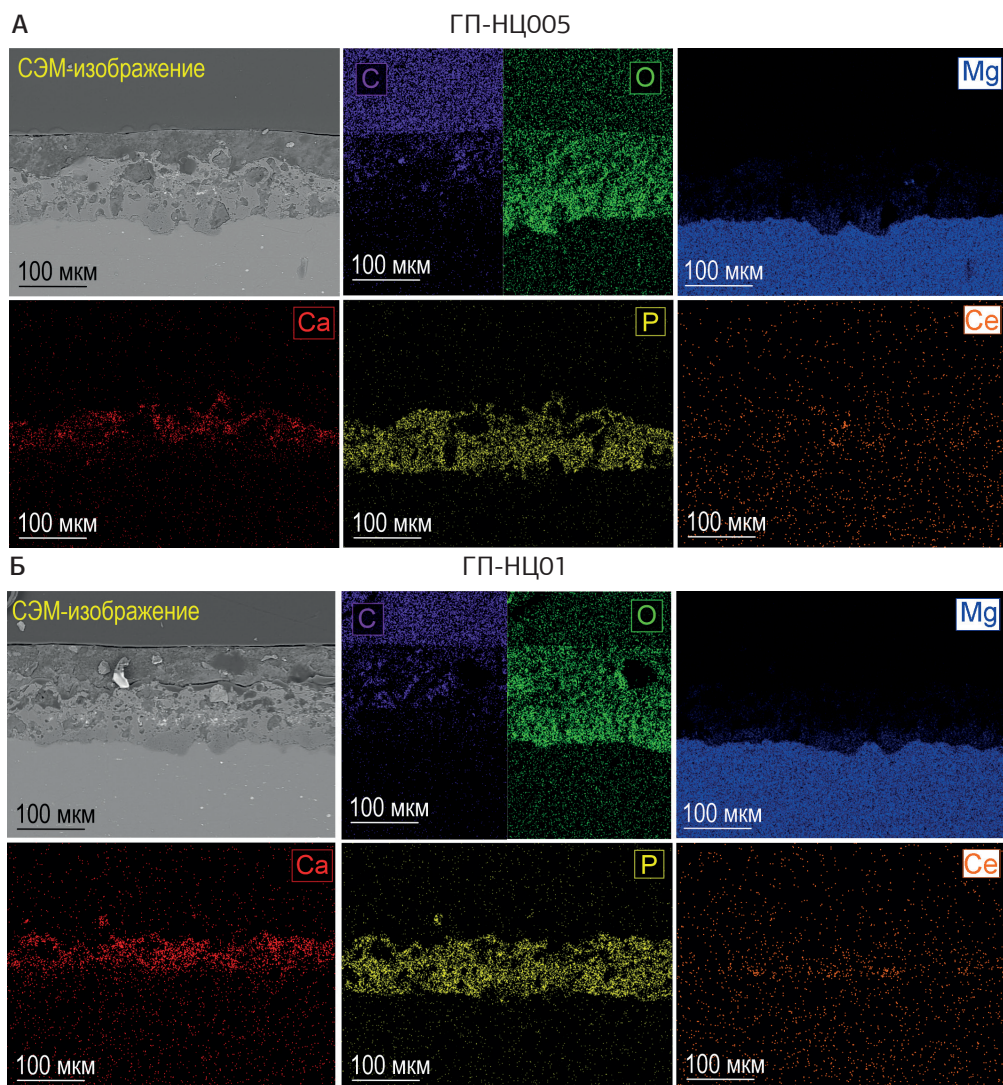


Рис. 2.66. СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образцов ГП-НЦ005 (А) и ГП-НЦ01 (Б)

на в области с высокой концентрацией гидроксиапатита (темная область на рис. 2.69б и светлая на рис. 2.69в). Для сопоставления экспериментальных данных была построена обобщающая 2D-карта (рис. 2.69г).

При исследовании образца, обработанного полимером (ГП-НЦ01), в спектре была зафиксирована полоса при 1450 см^{-1} (представлена на вставке спектра, рис. 2.69д), соответствующая характеристическому пику для ПКЛ ($\delta(\text{CH}_2)$, ножничные деформационные колебания) [354,357]. Учитывая наличие поверхностного полимерного слоя для образца с гибридным покрытием, распределение оксида церия и гидроксиапатита по

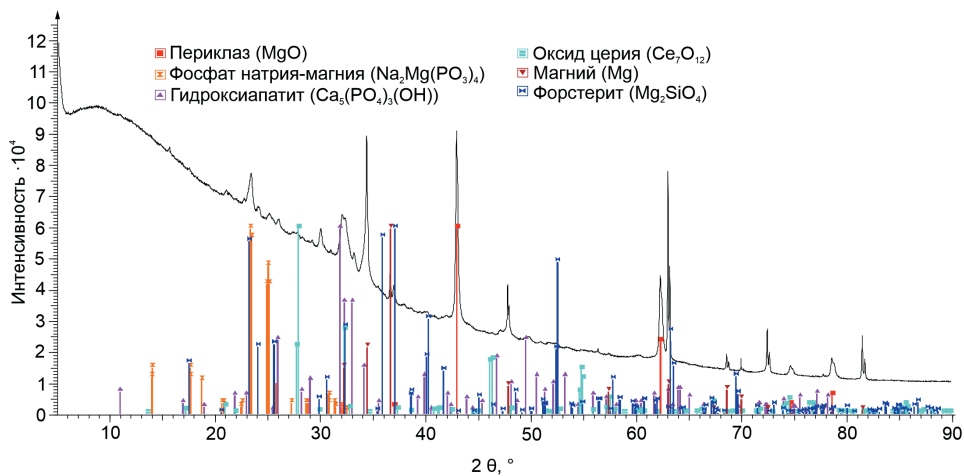


Рис. 2.67. Дифрактограмма образца с покрытием КП-НЦ01

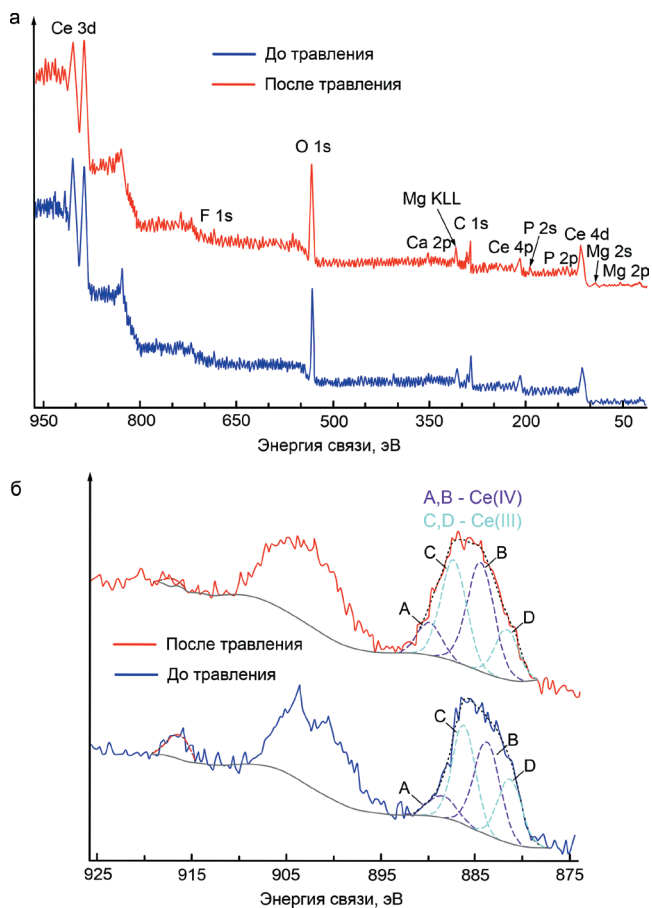


Рис. 2.68. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-НЦ01

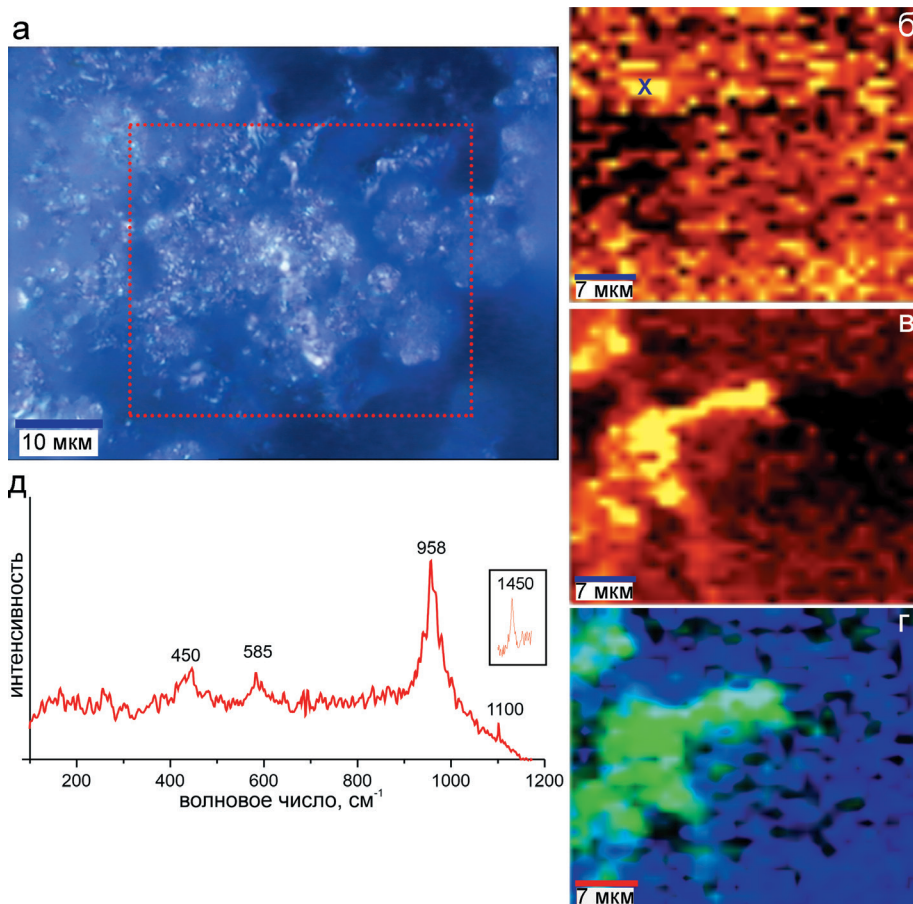


Рис. 2.69. Оптическое изображение (а) и 2D-карты интенсивности распределения: оксида церия (б) и гидроксиапатита (в) (светлая и темная области – зоны с большей и меньшей концентрацией компонента соответственно), а также обобщающая карта (г, синий цвет – распределение оксида церия, зеленый – гидроксиапатита) для образца КП-НЦ01. Символом «X» на рис. 2.69б отмечен участок поверхности, в котором получен спектр, представленный на рис. 2.69д. На вставке спектра представлен пик для образца ГП-НЦ01

поверхности определить затруднительно. По этой причине для образца ГП-НЦ01 был изготовлен поперечный шлиф и проведено его сканирование методом КР. Предложенная методика также позволяет оценить распределение компонентов покрытия по толщине защитного слоя. Учитывая схожую методику формирования защитного слоя КП и ГП, распределение оксида церия и поликапролактона по толщине защитного слоя должно быть сопоставимым. По этой причине поперечный шлиф был изготовлен только для образца с гибридным покрытием.

Для образца ГП-НЦ01 в режиме сканирования поверхности поперечного шлифа были получены 2D-карты интенсивности распределения CeO_2 (рис. 2.70а), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 2.70б) и поликапролактона по пику, отвечающему за колебания

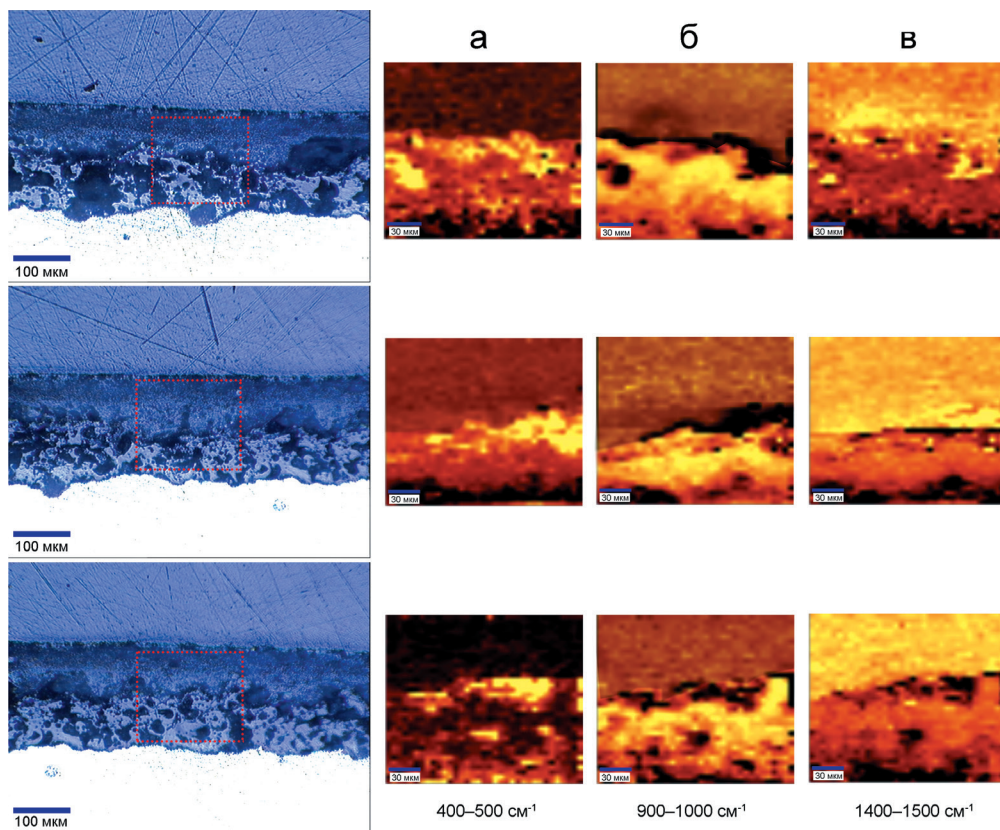


Рис. 2.70. Оптические изображения поперечного шлифа образца ГП-НЦ01 и 2D-карты интенсивности распределения оксида церия (а), апатитовой фазы (б) и поликапролактона (в) по толщине покрытия. Рамкой отмечены исследуемые методом ИР области

$\delta(\text{CH}_2)$ (рис. 2.70в) при использовании фильтра в диапазоне спектров $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ соответственно. Были исследованы три различные области гибридного покрытия площадью $172 \times 154\text{ мкм}$, $187 \times 159\text{ мкм}$, $187 \times 160\text{ мкм}$. Каждая область содержала 35×35 спектров.

Следует отметить, что результаты сканирования различных участков покрытия согласуются друг с другом. Высокое содержание оксида церия установлено в пористой части покрытия (светлая область на рис. 2.70а). При этом зафиксированы участки, содержащие CeO_2 в более глубоких слоях ПЭО-покрытия за счет проникновения ингибитора через поры ПЭО-слоя. Гидроксиапатит является основным компонентом ПЭО-покрытия. По этой причине интенсивность его распределения полностью повторяет морфологию ПЭО-слоя, с учетом пор и дефектов в структуре покрытия (темные области на рис. 2.70б соответствуют низкой концентрации компонента), отчетливо видных на оптическом изображении исследуемой области. Поликапролактон обнаружен в верхнем слое гибридного покрытия (рис. 2.70в). При этом за счет частичного проникновения полиме-

ра в пористую часть покрытия ПКЛ был установлен и в порах ПЭО-слоя. Полученные данные согласуются с результатами СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 2.66) и показывают высокую информативность метода КР, позволяющего на микроуровне оценить химический состав и распределение компонентов в материале.

Электрохимическое поведение сплава МА8 с защитными покрытиями

Традиционные электрохимические методы. Электрохимические измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (ОСР) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в физиологическом растворе (0,9% растворе NaCl), изотоническом плазме крови человека. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 см². Противозлектродом являлась платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода 0,197 В). Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в электролите в течение 60 мин. Последнее зафиксированное значение ОСР было использовано для EIS-измерений. Импедансные спектры снимали после 1 ч выдержки образца в электролите и каждые последующие 2 ч в течение 24 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В. Для расчета величин потенциала коррозии E_c и плотности тока коррозии I_c использовался алгоритм Левенберга–Марквардта. Данный подход является наиболее подходящим для описания коррозионных параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов. Дополнительно поляризационная кривая записывалась после съемки финального импедансного спектра (после 22 ч выдержки образца) для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) оценивалась на основе расчетных параметров по итогам проведения электрохимических испытаний в соответствии с уравнением (1.6).

По результатам электрохимических испытаний установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают гибридные ингибиторсодержащие покрытия (рис. 2.71а; табл. 2.14). Отмечено снижение величины плотности тока коррозии I_c для покрытия ГП-НЦ01 в 3,7 раза по сравнению с покрытием КП-П ($4,1 \cdot 10^{-7}$ А·см⁻² и $1,5 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻² соответственно). Покрытие ГП-НЦ01 характеризуется также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_p ($6,8 \cdot 10^4$ Ом·см²), более чем в 3 раза превышающим величину R_p для КП-П ($2,1 \cdot 10^4$ Ом·см²).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была также оценена устойчивость исследуемых образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде. Результаты, приведенные на рис. 2.71б и в табл. 2.14, пока-

зывают, что и после 24 ч выдержки в 0,9% NaCl образец ГП-НЦ01 имел наименьшую величину плотности тока коррозии и наибольшее значение поляризационного сопротивления. Величина I_C для ГП-НЦ01 была в 3,5 раза ниже ($1,7 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) значения, зафиксированного для КП-П ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). R_p для ГП-НЦ01 после 24 ч выдержки в электролите ($2,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{cm}^2$) более чем в 3 раза превысило значение данного параметра для КП-П ($3,9 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{cm}^2$).

Уровень коррозионной стойкости покрытий определяли путем записи импедансных спектров в течение 24 ч выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Импедансные спектры, полученные на начальном этапе проведения испытаний (1 ч выдержки), представлены в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.72). Графики зависимости $\theta-f$ для всех типов исследуемых образцов характеризуются наличием двух временных констант. Поэтому при моделировании импедансных спектров использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 2.72г). Применение элемента CPE (элемент постоянного сдвига фаз) обусловлено гетерогенностью полученных покрытий. Соединение структурных элементов R_1-CPE_1 характеризует сопротивление пористой части покрытия (R_1), а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Эlemen-

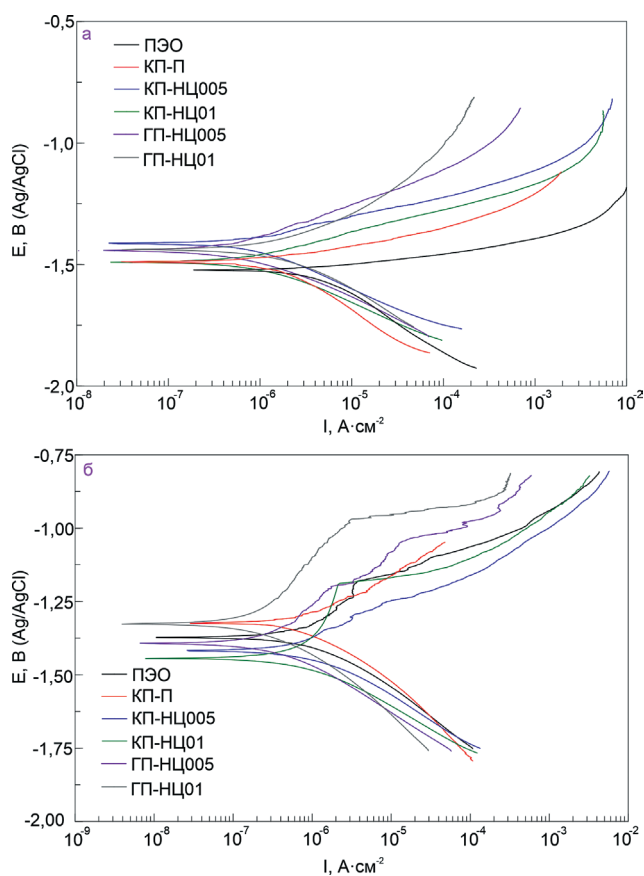


Рис. 2.71. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Таблица 2.14

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

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1\text{Гц}}$, Ом·см ²
ПЭО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$	3 135
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$	2 319
КП-П	118,8	188,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$2,1 \cdot 10^4$	10 578
	162,7	207,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,9 \cdot 10^4$	3 566
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$3,6 \cdot 10^4$	15 657
	177,0	144,5	$7,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$4,9 \cdot 10^4$	12 904
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^4$	19 812
	245,4	136,3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,3 \cdot 10^5$	14 889
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$4,1 \cdot 10^4$	22 539
	107,2	95,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,3 \cdot 10^4$	18 566
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,8 \cdot 10^4$	33 898
	298,5	133,2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$2,3 \cdot 10^5$	23 228

ты R_2 – CPE_2 отражают резистивную и емкостную составляющие внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер. Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные для образцов с различными типами покрытий на сплаве магния МА8 в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия, представлены в табл. 2.15.

Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени CPE) в процессе выдержки образца указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытия. Вклад в изменение параметра Q могут вносить такие процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

Судя по данным, представленным на рис. 2.72 и в табл. 2.15, наилучшие защитные свойства в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия демонстрируют гибридные покрытия ГП-НЦ01. Это подтверждается существенным увеличением диаметра полуокружности на комплексной плоскости (рис. 2.72а) относительно других типов исследуемых покрытий, а также наибольшим значением величины модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0,1$ Гц (рис. 2.73). Величина $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для ГП-НЦ01 составила 33 898 Ом·см², что в 3,2 раза превышает значение $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для КП-П ($10\,578$ Ом·см²). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот (в сравнении с базовым ПЭО-слоем), что указывает на хорошую совместимость данных компонентов с матрицей покрытия. Гибридные покрытия обладают также наибольшим суммарным сопротивлением R_1+R_2 (табл. 2.15). Таким образом, можно сделать вывод, что включение нитрата церия и биodeградируемого полимера ПКЛ в состав гетерооксидного ПЭО-покрытия оказывает положительное влияние на уровень коррозионной стойкости материала.

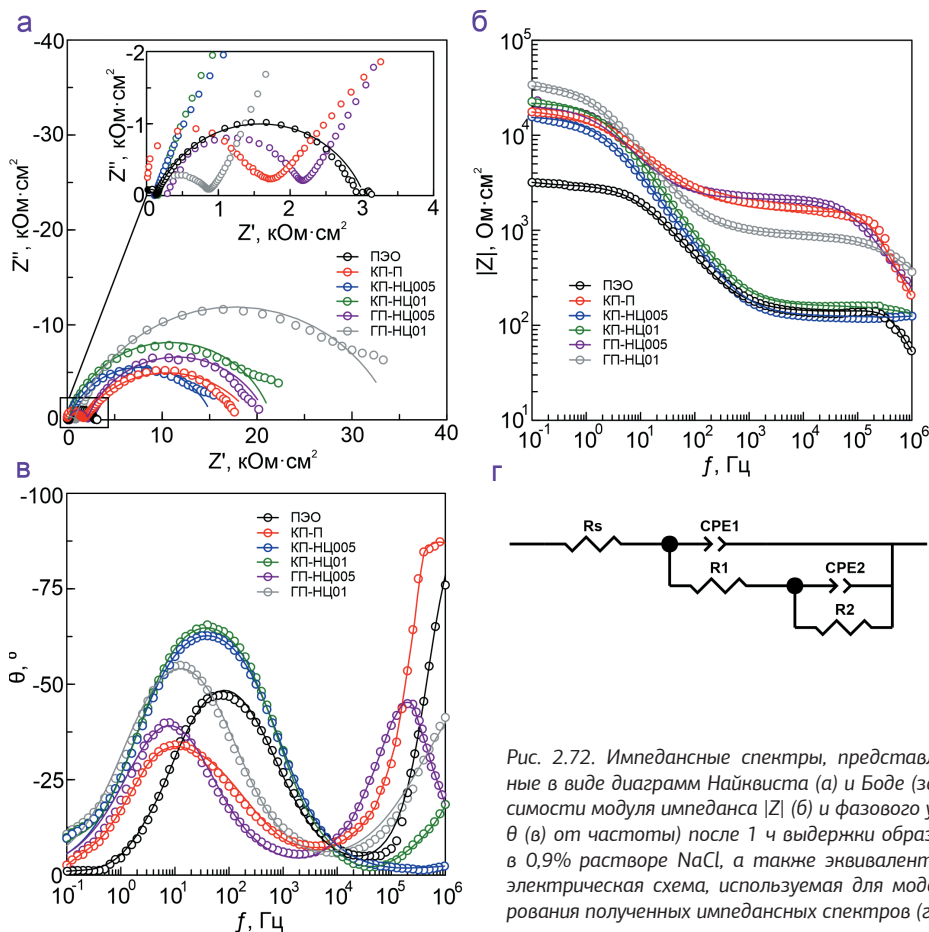


Рис. 2.72. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Бode (зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl, а также эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования полученных импедансных спектров (г)

Локальные электрохимические методы. Исследование электрохимического поведения церийсодержащих образцов с искусственно созданным дефектом на сплаве MA8 на микро- и мезоуровне осуществлялось с использованием локальных сканирующих методов – метода ионоселективного зонда (SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (SVET). Съемка образцов осуществлялась квазиодновременно при помощи методов SVET/SIET в среде MEM (minimum essential medium).

При измерениях методом SVET использовали платиново-иридиевый зонд со сферическим наконечником диаметром 10 мкм, покрытым платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось x) и вертикальном направлении (ось z) при амплитуде 20 мкм и частоте 128 Гц (x) и 325 Гц (z). Величину плотности тока рассчитывали с учетом вертикальной z -компоненты [126]. Калибровку SVET-зонда выполняли перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости электролита MEM (6 мСм/см). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составляло (100 ± 5) мкм.

Таблица 2.15

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО</i>						
1	$8,31 \cdot 10^{-6}$	0,81	132,0	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,86	2 930
11	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,86	101,9	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,94	1 771
23*	$9,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	89,6	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,87	2 215
<i>КП-П</i>						
1	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,88	809	$7,03 \cdot 10^{-6}$	0,67	10 360
11	$6,31 \cdot 10^{-7}$	0,55	190	$9,60 \cdot 10^{-5}$	0,79	3 995
23*	$1,31 \cdot 10^{-7}$	0,52	164	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,80	3 697
<i>КП-НЦ005</i>						
1	$9,46 \cdot 10^{-7}$	0,95	117	$9,20 \cdot 10^{-6}$	0,75	15 540
11	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,99	90	$9,82 \cdot 10^{-6}$	0,75	12 000
23*	$4,91 \cdot 10^{-6}$	0,98	109	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,76	12 698
<i>КП-НЦ01</i>						
1	$1,82 \cdot 10^{-9}$	0,98	1815	$7,69 \cdot 10^{-6}$	0,76	18 588
11	$1,64 \cdot 10^{-9}$	0,97	1215	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0,72	17 045
23*	$2,14 \cdot 10^{-9}$	0,96	882	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,71	15 317
<i>ГП-НЦ005</i>						
1	$2,24 \cdot 10^{-9}$	0,91	133	$6,10 \cdot 10^{-6}$	0,82	21 596
11	$3,56 \cdot 10^{-8}$	0,69	138	$7,82 \cdot 10^{-6}$	0,88	18 638
23*	$8,73 \cdot 10^{-8}$	0,69	139	$8,23 \cdot 10^{-6}$	0,89	17 594
<i>ГП-НЦ01</i>						
1	$2,09 \cdot 10^{-8}$	0,74	874	$5,92 \cdot 10^{-6}$	0,77	33 893
11	$4,69 \cdot 10^{-8}$	0,69	443	$7,93 \cdot 10^{-6}$	0,79	46 938
23*	$3,17 \cdot 10^{-8}$	0,72	364	$8,75 \cdot 10^{-6}$	0,81	21 586

*Время начала съемки финального импедансного спектра

Исследование методом SIET осуществлялось с применением ионоселективной (H^+) мембраны. Для фиксации изменения локальной концентрации ионов применялся микроэлектрод, состоящий из цилиндрического стеклянного капилляра (внешний диаметр 1,5 мм, диаметр конического законечника $2,0 \pm 0,5$ мкм) и помещенной в него серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра (Ag/AgCl). Кончик капилляра (длина колонки 60–70 мкм) был заполнен ионоселективной мембраной Hydrogen ionophore II – cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США), остальное пространство капилляра – внутренним раствором (0,01 M KH_2PO_4 в 0,1 M KCl). Помимо установленных микроэлектродов SVET/SIET-система включает в себя внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Калибровали SIET-микроэлектрод в исследуемой среде с фиксированными значениями pH в соответствии с уравнением Нернста при значении нернстовского угла наклона 58 ± 1 мВ/pH. Процесс сканирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ASET-2 (ScienceWares, США). Расстояние электрода от поверхности

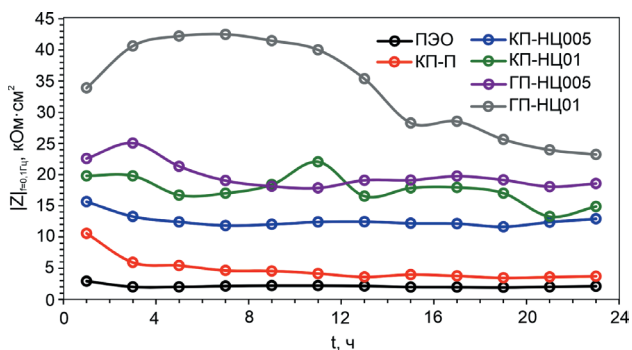


Рис. 2.73. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$), от времени выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

исследуемого образца составило 50 ± 5 мкм. Чтобы исключить возможное перемешивание электролита и выход из строя стеклянного SVET-электрода из-за разнонаправленных колебаний SVET-зонда, его положение относительно ионоселективного микроэлектрода описывалось координатами 50 мкм, 25 мкм и 50 мкм по осям x , y и z соответственно. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи рН-метра Sentron-SI рН-meter с электродом MiniFET (рН-electrode, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды). Раствор частично обновляли каждые 6 ч для пополнения компонентов MEM, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды.

Как показано выше, для ингибитор-полимерсодержащих защитных покрытий с предварительно созданным дефектом наиболее информативным является режим статичной съемки в фиксированной точке над поверхностью дефекта. Данная методика, благодаря минимизации активной площади поверхности и расстояния между электродами и исследуемой поверхностью, позволяет детально установить изменение электрохимических параметров, отвечающих за эволюцию процесса коррозии, и определить эффект самозалечивания покрытия. За счет непрерывной потоковой съемки в фиксированной точке локального гетерогенного пространства образца можно определить вклад ингибитора в реализацию функции активной защиты от коррозии материала подложки при наличии дефекта в защитном покрытии. Исследование методами SVET/SIET проводили для ПЭО-покрытия, а также композиционных и гибридных систем КП-П, КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 на сплаве МА8.

Дефект формировали на сверлильном станке СС-13С/350 (Калибр, Россия) до момента достижения сверлом материала подложки. Диаметр сверла составлял 400 мкм. С целью повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования, остальная поверхность была изолирована пчелиным воском. Съемка образцов методами SVET/SIET осуществлялась каждый час в течение 24 ч. Время одного сканирования составляло 40 мин, количество точек в пределах одного скана было 1681.

На рис. 2.74 представлены фотографии области сканирования поверхности образца (а1–г1) и соответствующие экспериментальные результаты, полученные методами SVET/SIET (в виде статистически обработанных графиков изменения локальных значений рН (а–г) и плотности тока (а2–г2) в течение 24 ч выдержки в среде MEM).

Для образца с ПЭО-покрытием с искусственно созданным дефектом установлена повышенная локальная электрохимическая активность на начальном этапе выдержки

образца (первые 14 ч) в коррозионной среде, связанная с протеканием характерных для коррозии магния электрохимических реакций (1.7, 1.8, 2.5), сопровождающихся повышением pH среды и локальной плотности тока (рис. 2.74 а, а1, а2). После 14 ч выдержки наблюдается стабилизация значений водородного показателя и локальных значений плотности тока, обусловленная формированием оксидно-гидроксидной пленки (реакция 1.10), а также кальций-фосфатных соединений, включающих карбонат-магний-замененный гидроксиапатит (реакция 2.6).

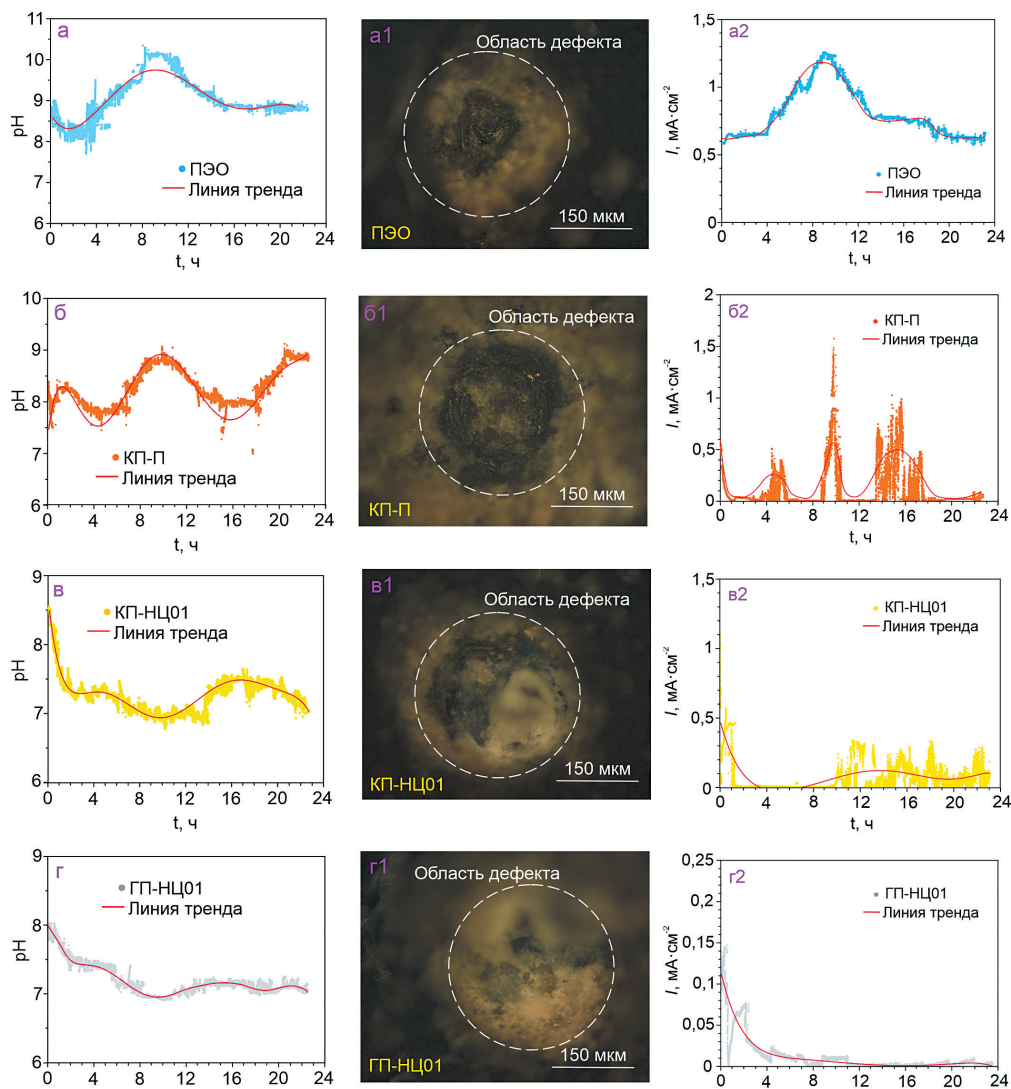


Рис. 2.74. Изменения локальных значений pH (а–г) и плотности тока (а2–г2), полученные в ходе проведения локальных электрохимических испытаний, а также фотографии области сформированного дефекта после 24 ч выдержки образцов сплава МА8 в среде MEM (а1–г1).

Несмотря на формирование слоя продуктов коррозии, локальные значения водородного показателя (9,0) и плотности тока (500–800 мкА/см²) остаются высокими, что свидетельствует о протекании электрохимических процессов на поверхности образца в среде MEM и о недостаточном уровне коррозионной защиты материала.

Следует принять во внимание, что электрохимическое поведение ПЭО-покрытия фиксируется с учетом прилегающей к дефекту области, не изолированной пчелиным воском. Вероятное проникновение электролита в поры ПЭО-покрытия могло спровоцировать возникновение новых анодных и катодных участков (помимо сформированного дефекта), вносящих вклад в фиксируемый уровень электрохимической активности образца.

Волнообразное изменение локальных значений pH и плотности тока для образца КП-П (поочередное их снижение и повышение) свидетельствует о последовательном образовании и деградации защитной поверхностной пленки (сформированной по реакциям 1.10 и 2.6). Несмотря на наличие полимерной компоненты, препятствующей разрушению гетерооксидной матрицы и проникновению коррозионной среды к подложке материала, при наличии дефекта в покрытии процесс коррозии протекает по сценарию разрушения базового ПЭО-слоя. В отсутствие активной защиты материала от коррозионного разрушения (т.е. воздействия ингибитора коррозии), коррозионная картина для такого защитного слоя на ранних этапах эксперимента близка к тенденции протекания процессов для образца с базовым ПЭО-слоем – повышенное значение pH (7,5–9,0) и локальной плотности тока в течение времени сканирования.

Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором коррозии приводит к существенному повышению коррозионной стойкости образцов. Для образца КП-НЦ01 в течение 24 ч выдержки величины плотности локального тока I и pH не превышают, соответственно, 500 мкА/см² и 7,5, что существенно меньше значений данных параметров для образца с ПЭО (1,2 мА/см² и 10,5 соответственно) и КП-П (1 мА/см² и 9,5) (рис. 2.74).

Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых образцов характеризуется образец с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Это иллюстрируется стабильным поведением аппроксимирующих кривых, полученных для графиков изменения I и pH во времени, а также минимальными (среди исследуемых образцов) значениями величины водородного показателя (7,0–7,3) и локальной плотности тока (20–120 мкА/см²). Высокие значения локального pH и плотности тока в начальный момент выдержки образца связаны с наибольшей активностью материала в первые минуты пребывания в коррозионной среде, сопровождающейся формированием продуктов (реакции 1.10, 2.6), повышающих коррозионную стабильность образца.

Следует отметить, что волнообразная линия тренда, характеризующая стадии последовательного роста и снижения электрохимических параметров I и pH для образцов КП-НЦ01 и ГП-НЦ01, является возможным следствием проявления ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания. Реализация эффекта самозалечивания была зафиксирована при анализе полученных изображений образцов после 24 ч выдержки в агрессивной среде (рис. 2.74 а1–г1). На поверхности дефекта для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями наблюдается формирование защитной пленки, связанной с положительным действием ингибитора (рис. 2.74 в1, г1). У образцов же с покрытиями без ингибитора (рис. 2.74 а1, б1) формирования защитной пленки не происходит.

Экспериментальные данные, полученные методами SVET/SIET на микроуровне, подтверждают результаты исследования образцов методом электрохимической импе-

данной спектроскопии в течение 24 ч выдержки в среде NaCl. Таким образом, эффективность гибридных антикоррозионных покрытий доказана различными взаимодополняющими методами.

Скорость коррозионной деградации образцов сплава МА8

Поведение исследуемых образцов в коррозионной среде изучали волюмометрическим и гравиметрическим методами. Эксперимент включал в себя погружение образцов (4 шт. для каждого типа покрытий, суммарной площадью 28 см^2) с различными видами поверхностной обработки (ПЭО, КП-П, КП-НЦ01, ГП-НЦ01) в 0,9% раствор NaCl объемом 500 мл с дальнейшей выдержкой в течение 7 сут при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Объем выделившегося водорода измеряли с использованием эвдиометров. При оценке скорости коррозии образцов методом гравиметрии потеря массы на единицу площади поверхности вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п.2.1.1).

Согласно данным *волюмометрии* (рис. 2.75), образцы сплава магния с гибридными покрытиями проявили наилучшую антикоррозионную устойчивость. Наибольшее количество объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца (V_{H_2}), после 7 сут выдержки было зафиксировано для сплава с базовым ПЭО-слоем ($0,93 \text{ мл/см}^2$). Для образца же КП-НЦ01, импрегнированного ингибитором коррозии в 0,1 М растворе нитрата церия, было установлено снижение V_{H_2} в 3,1 раза ($0,30 \text{ мл/см}^2$) в сравнении с базовым ПЭО-слоем. На 6-е сутки выдержки образцов с композиционным и гибридным ингибиторсодержащими покрытиями в растворе хлорида натрия происходит стабилизация значений V_{H_2} , что свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания. Наибольшую устойчивость к коррозии проявляют образцы с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Данный тип образцов после 7 сут выдержки характеризуется наименьшей величиной значения $V_{\text{H}_2} = 0,23 \text{ мл/см}^2$ – в 4 раза ниже величины для ПЭО-покрытия ($0,93 \text{ мл/см}^2$) (рис. 2.75).

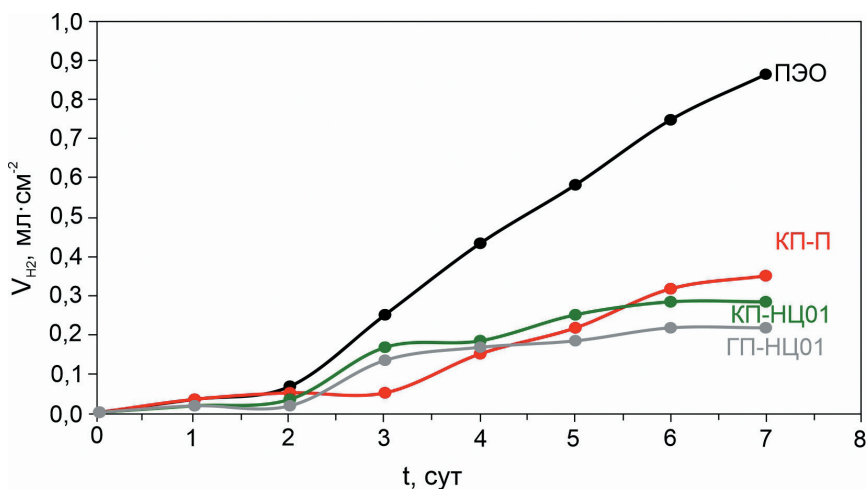


Рис. 2.75. Эволюция объема выделившегося водорода во времени при выдержке образцов с ПЭО-покрытием, композиционными и гибридным покрытиями в 0,9% растворе NaCl

В результате проведения *гравиметрических* испытаний была оценена скорость коррозии образцов (мм/год) путем пересчета потери массы на площадь поверхности, учитывая продолжительность выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия ($\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{день}^{-1}$) (рис. 2.76). Образцы с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями отличались наилучшей устойчивостью к коррозионному разрушению среди всех исследуемых поверхностных слоев. Скорость коррозионной деградации образцов с ГП-НЦ01 составила $4,6\cdot 10^{-2}$ мм/год, что в 8,5 раз меньше скорости коррозии образцов с ПЭО-покрытием ($3,9\cdot 10^{-1}$ мм/год). На фотографиях образцов после их долговременной выдержки в коррозионной среде (7 сут) (рис. 2.76) на образце ГП-НЦ01 не обнаруживаем видимых очагов коррозионного разрушения, на других образцах наблюдаются признаки питтинговой коррозии. Эти данные согласуются с результатами оценки коррозионной стойкости электрохимическими методами EIS и PDP.

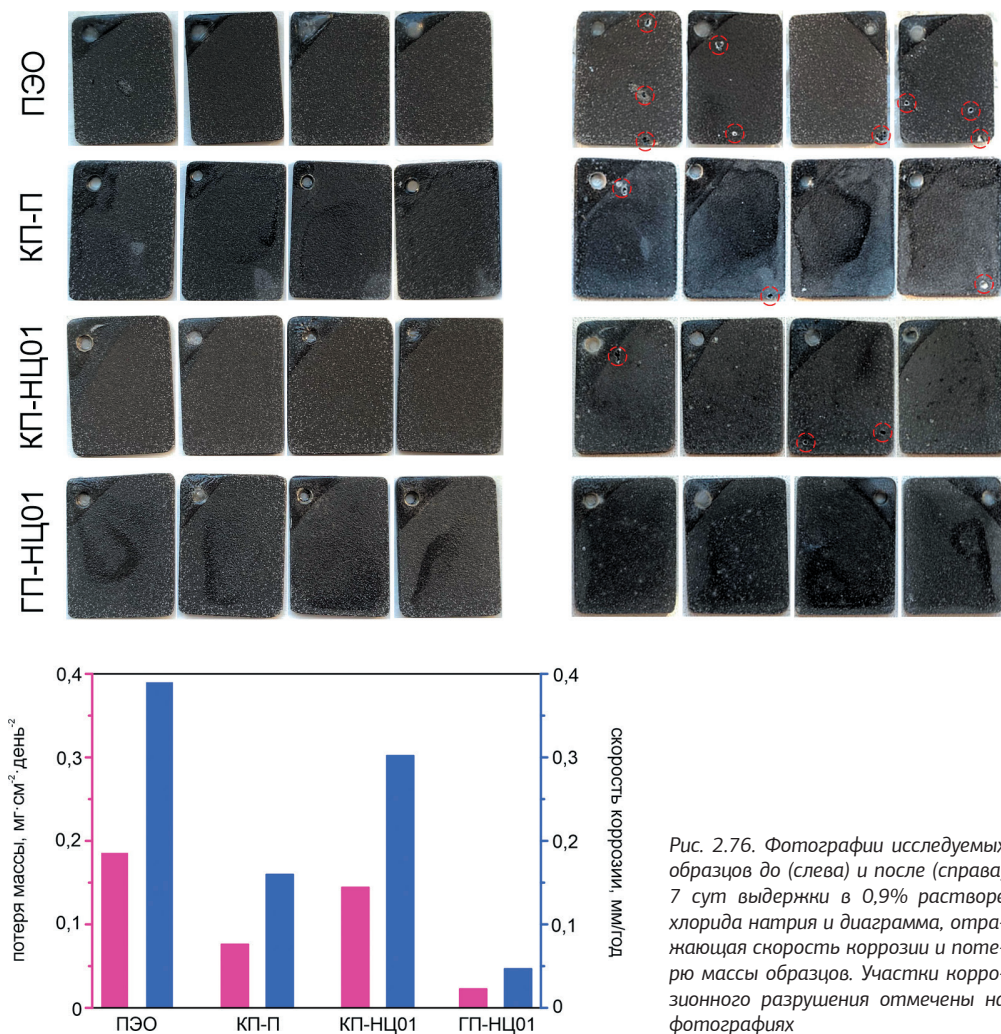


Рис. 2.76. Фотографии исследуемых образцов до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия и диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы образцов. Участки коррозионного разрушения отмечены на фотографиях

Электрохимическое поведение сплава Mg–0,8Ca с защитными покрытиями

Защитные свойства представленных выше типов покрытий на другом биосовместимом сплаве, Mg–0,8Ca, изучали с использованием традиционных электрохимических методов.

На основе анализа расчетных параметров поляризационных кривых и импедансных спектров, полученных после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями в растворе хлорида натрия (рис. 2.77а и 2.78; табл. 2.16 и 2.17), можно утверждать, что введение ингибитора коррозии в состав формируемых поверхностных слоев способствует существенному улучшению их коррозионной стойкости. Импрегнирование ПЭО-слоя нитратом церия приводит к снижению величины плотности тока коррозии I_C в 4 раза ($2,5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) по сравнению с величиной для ПЭО-слоя ($1,0 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Гибридный же ингибитор- и полимерсодержащий слой способствует снижению I_C более чем в 6 раз ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Данные, полученные методом PDP после долговременной (24 ч) выдержки образцов в растворе NaCl, свидетельствуют о том, что ингибиторсодержащие поверхностные слои обеспечивают высокую степень снижения электрохимической активности мате-

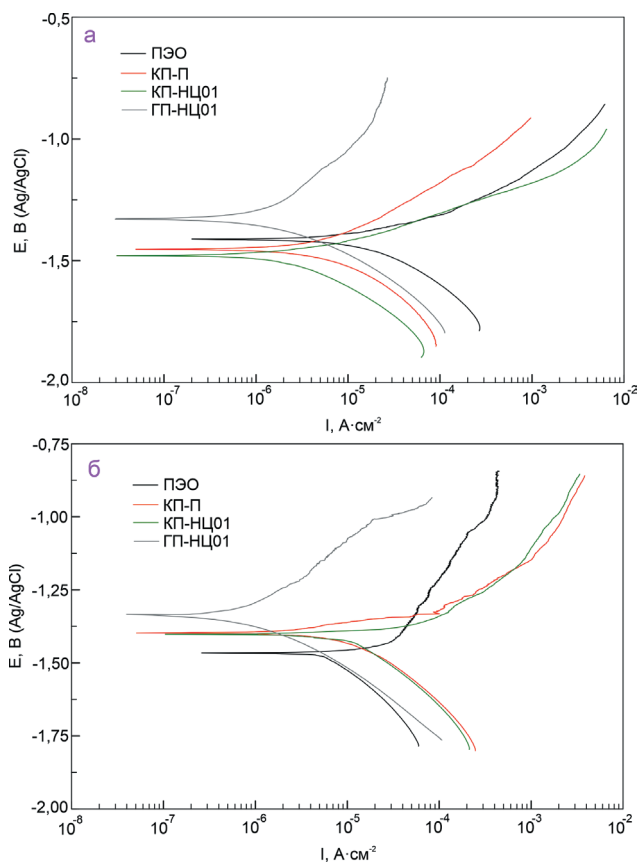


Рис. 2.77. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% NaCl

риала в течение всего периода пребывания в агрессивной среде. В то время как образец с ПЭО-покрытием характеризуется пробоем защитного слоя после долговременных коррозионных испытаний (рис. 2.77б), о чем говорит резкое увеличение плотности тока при достижении потенциала $-1,4$ В.

Исследования методом EIS проводились в процессе выдержки образцов в 0,9% NaCl в течение 24 ч. Результаты, полученные после 1 ч испытаний, приведены на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 2.78).

Таблица 2.16

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч (нижняя) выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями в 0,9% растворе NaCl

Образец	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1\Gamma\Gamma}$, Ом·см ²
ПЭО	101,2	163,8	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^3$	1 520
	–	–	–	–	–	828
КП-П	229,1	232,6	$6,6 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$7,6 \cdot 10^3$	8 639
	–	–	–	–	–	2 082
КП-НЦ01	100,6	210,7	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$1,2 \cdot 10^4$	3 275
	109,2	325,5	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-1,4	$2,3 \cdot 10^3$	943
ГП-НЦ01	253,8	192,5	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,2 \cdot 10^4$	11 201
	118,6	85,6	$6,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$3,3 \cdot 10^4$	3 900

*Отсутствие некоторых данных (прочерки) обусловлено деградацией защитного слоя в течение 24 ч, которая не позволила точно рассчитать параметры.

Таблица 2.17

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE ₁		R_1 , Ом·см ²	CPE ₂		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
<i>ПЭО</i>						
1	$1,36 \cdot 10^{-8}$	0,97	89	$2,68 \cdot 10^{-5}$	0,76	1 520
11	$8,04 \cdot 10^{-9}$	0,99	105	$4,75 \cdot 10^{-5}$	0,75	808
23	$8,11 \cdot 10^{-9}$	0,99	106	$4,78 \cdot 10^{-5}$	0,75	828
<i>КП-П</i>						
1	$3,03 \cdot 10^{-9}$	0,95	682	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,76	8 639
11	$1,32 \cdot 10^{-9}$	0,99	619	$3,52 \cdot 10^{-5}$	0,66	2 474
23	$1,59 \cdot 10^{-9}$	0,99	429	$3,25 \cdot 10^{-5}$	0,70	2 082
<i>КП-НЦ01</i>						
1	$2,21 \cdot 10^{-8}$	0,96	71	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,80	3 275
11	$3,88 \cdot 10^{-6}$	0,57	59	$3,81 \cdot 10^{-5}$	0,78	896
23	$2,67 \cdot 10^{-6}$	0,58	59	$3,63 \cdot 10^{-5}$	0,79	943
<i>ГП-НЦ01</i>						
1	$1,67 \cdot 10^{-9}$	0,99	1279	$1,55 \cdot 10^{-5}$	0,65	10 305
11	$1,62 \cdot 10^{-9}$	0,99	1307	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0,65	8 509
23	$2,44 \cdot 10^{-9}$	0,99	680	$2,71 \cdot 10^{-5}$	0,67	3 814

Графики зависимостей фазового угла от частоты для всех типов исследуемых образцов имеют две временные константы. Это обуславливает использование для моделирования импедансных спектров эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенным $R-CPE$ -цепочками (рис. 2.72г). Структурные элементы эквивалентных электрических схем, характеризующие параметры покрытий на сплаве Mg-0,8Ca, соответствуют таковым для магниевого сплава МА8.

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов сплава Mg-0,8Ca с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl, представлены в табл. 2.17. Наибольшей величиной модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, а также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_1+R_2 характеризуется образец ГП-НЦ01 (11 201 Ом·см² и 11 584 Ом·см² соответственно), что более чем семикратно превышает значение данного параметра для образца с ПЭО-слоем (1520 Ом·см² и 1609 Ом·см² соответственно) (табл. 2.16, 2.17). В процессе 24 ч выдержки образцов $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ снижается. Но у образца ГП-НЦ01 по-прежнему наибольшее значение данного параметра (3900 Ом·см²).

Основываясь на совокупности данных о коррозионной стойкости образцов с различными типами поверхностной обработки магниевых сплавов МА8 и Mg-0,8Ca, можно сделать вывод о том, что формирование гибридных церийсодержащих покрытий

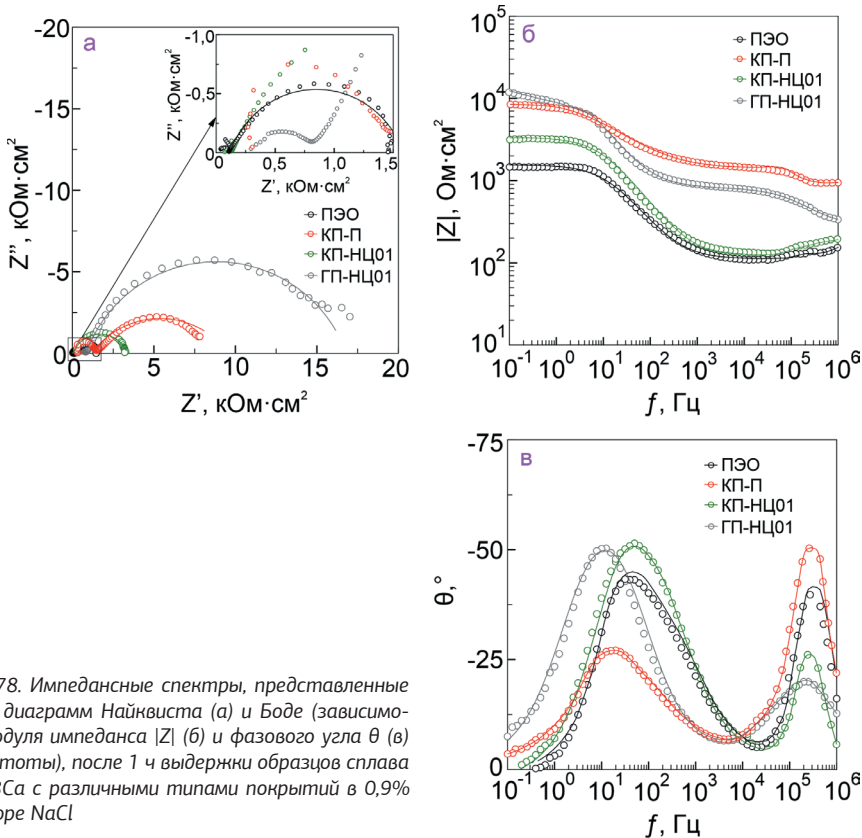


Рис. 2.78. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты), после 1 ч выдержки образцов сплава Mg-0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl

обеспечивает повышенный уровень эффективной антикоррозионной защиты и продолжительную устойчивость биорезорбируемых сплавов магния к воздействию агрессивной хлоридсодержащей среды.

Сравнительный анализ антикоррозионных свойств гибридных покрытий

В данной главе изложены принципы и способы создания биоактивных покрытий для имплантационной хирургии. Задача диктовала подбор биосовместимых ингибиторов коррозии для введения в состав композиционных полимерсодержащих слоев. В разделе 2.6 исследован уровень защитных свойств гибридных покрытий, импрегнированных 8-оксихинолином, стеариновой кислотой и нитратом церия. По итогам разработки оптимальных способов обработки покрытия полимером и ингибитором коррозии были получены различные типы покрытий (**табл. 2.18**). Резюмируем полученные результаты путем сравнения наиболее эффективных сформированных композиционных и гибридных покрытий.

Результаты проведенных экспериментов показали, что импрегнирование пор базового ПЭО-слоя нетоксичными ингибиторами коррозии способствует существенному улучшению коррозионной стойкости всех исследуемых поверхностных слоев (**рис. 2.79а; табл. 2.19**). Об этом, в частности, свидетельствует эволюция модуля им-

Таблица 2.18

Основные композиционные и гибридные покрытия, импрегнированные биосовместимыми ингибиторами коррозии

Обозначение покрытия	Способ формирования покрытия
ПЭО	Базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования
КП-П	Двукратная обработка в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
	<i>8-оксихинолин</i>
ПЭО-И	Обработка в щелочном растворе 8-оксихинолина
ГП-ИД	Обработка в щелочном растворе 8-оксихинолина (3 г/л) с последующим нанесением поликапролактона (60 г/л), растворенного в дихлорметане
ГП-ИИД	Одностадийная обработка раствором поликапролактона (60 г/л) и 8-оксихинолина (15 г/л) в дихлорметане/ацетоне
ГП-ИИА	
	<i>Стеариновая кислота</i>
КП-СВЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1
ГП-2СП	Последовательная обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, а затем – двукратно в растворе поликапролактона
ГП-1СП	Одностадийная двукратная обработка в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона
	<i>Нитрат церия</i>
КП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия
ГП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном в дихлорметане (60 г/л)

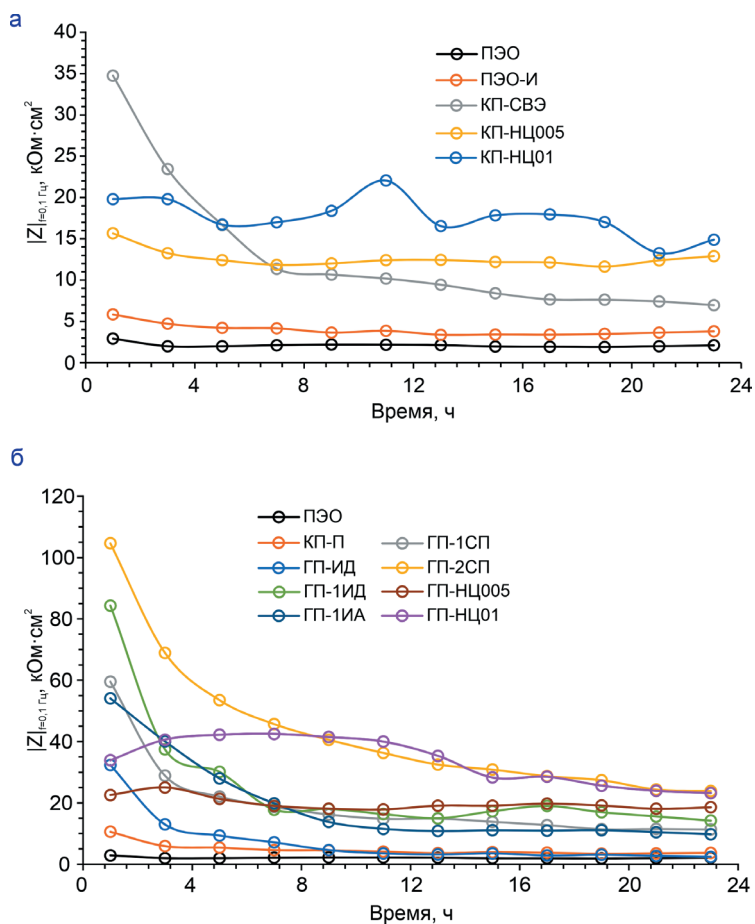


Рис. 2.79. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, от времени выдержки образцов с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl. (а) композиционные ингибиторсодержащие покрытия, не содержащие полимер; (б) гибридные ингибиторсодержащие и композиционные покрытия, содержащие полимер. ПЭО-покрытие представлено для сравнения

педанса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$, в течение 24 ч выдержки образцов в хлоридсодержащей среде. Среди композиционных покрытий (содержащих только ингибитор коррозии и не содержащих полимер) наибольшее значение $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ на начальном этапе выдержки образцов (1 ч) зафиксировано для образца с ПЭО-слоем, обработанного стеариновой кислотой (КП-СВЭ) – 34 747 Ом·см², что в 11 раз выше значения данного параметра для образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (3135 Ом·см²). Однако при дальнейшей выдержке образца КП-СВЭ в коррозионной среде уровень защитных свойств снижается. Для образца с нитратом церия в качестве ингибитора (КП-НЦ01) величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (19 812 Ом·см²), ниже, чем для КП-СВЭ, но в 6,8 раза выше значения $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для ПЭО-покрытия. Образцы КП-НЦ01 демонстрируют также стабильность поведения

Таблица 2.19

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров в процессе выдержки образцов с различными покрытиями в хлориде натрия, и эффективность исследуемых ингибиторов

Образец	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1Гц}$, Ом·см ²	ЭИ, %, после 24 ч выдержки
ПЭО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$	3 135	-
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$	2 319	
КП-П	118,8	188,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$2,1 \cdot 10^4$	10 578	-
	162,7	207,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,9 \cdot 10^4$	3 566	
ПЭО-И	43,41	125,03	$1,46 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$9,61 \cdot 10^3$	5 838	75,4
	81,33	76,78	$9,56 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,80 \cdot 10^4$	3 642	
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,69 \cdot 10^5$	34 747	61,6
	203,5	149,8	$4,6 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$8,16 \cdot 10^4$	6 964	
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$3,6 \cdot 10^4$	15 657	35,8
	177,0	144,5	$7,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$4,9 \cdot 10^4$	12 904	
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^4$	19 812	75,8
	245,4	136,3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,3 \cdot 10^5$	14 889	
ГП-ИД	127,03	147,03	$4,99 \cdot 10^{-7}$	-1,6	$5,93 \cdot 10^4$	32 338	65,4
	201,40	139,23	$3,52 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,02 \cdot 10^5$	2 750	
ГП-ИИД	138,58	155,99	$3,02 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$1,06 \cdot 10^5$	85 350	83,9
	235,30	97,99	$1,64 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,83 \cdot 10^5$	12 995	
ГП-ИИА	130,11	230,26	$5,20 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$6,95 \cdot 10^4$	54 074	64,0
	282,98	109,08	$6,37 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$5,37 \cdot 10^4$	10 167	
ГП-1СП	127,45	93,98	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$1,49 \cdot 10^5$	59 520	85,9
	195,48	151,62	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,13 \cdot 10^5$	11 347	
ГП-2СП	197,03	210,46	$1,70 \cdot 10^{-8}$	-1,5	$2,60 \cdot 10^6$	104 620	93,4
	101,91	83,82	$1,25 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,59 \cdot 10^5$	23 860	
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$4,1 \cdot 10^4$	22 539	55,0
	107,2	95,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,3 \cdot 10^4$	18 566	
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,8 \cdot 10^4$	33 898	83,0
	298,5	133,2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$2,3 \cdot 10^5$	23 228	

Примечание. Верхняя строка – после 1 ч, нижняя – после 24 ч выдержки образцов в растворе NaCl. Исследования образцов ПЭО-И, ГП-ИД, ГП-ИИД и ГП-ИИА проводили в 3% растворе NaCl, остальные – в 0,9% NaCl.

и, следовательно, обеспечение высокого уровня коррозионной защиты в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия.

Введение в состав полимерсодержащих слоев ингибиторов коррозии усиливает устойчивость образцов к воздействию агрессивной среды (рис. 2.79б). Из образцов с гибридными покрытиями наибольшее значение $|Z|_{f=0,1Гц}$ после 1 ч выдержки в хлоридсодержащей среде отмечается для защитного слоя, полученного двухэтапной последовательной обработкой ПЭО-покрытия стеариновой кислотой и поликапролактоном, ГП-2СП

(104 620 Ом·см²). Это значение более чем в 9 раз превышает $|Z|_{f=0,1\Gamma_{H}}$ для полимерсодержащего образца без ингибитора, КП-П (10 578 Ом·см²). Однако ГП-2СП также проявляет нестабильность поведения в первые 9 ч выдержки в хлоридсодержащей среде. Среди церийсодержащих гибридных покрытий наибольшую устойчивость к коррозионному разрушению (стабильное значение модуля импеданса во времени) показал образец ГП-НЦ01. После 7 ч выдержки в растворе хлорида натрия данное покрытие обеспечивает высокий уровень коррозионной защиты (аналогичный полученному для ГП-2СП).

Приведенные экспериментальные данные доказывают эффективность введения в состав композиционных полимерсодержащих слоев биосовместимых ингибиторов коррозии. При этом гибридные покрытия обеспечивают существенно большую устойчивость к процессу коррозии и более продолжительное действие активной антикоррозионной защиты. Это происходит за счет запечатывания ингибиторсодержащих микроконтейнеров биорезобрируемым полимером – поликапролактоном. Наличие полимерного слоя препятствует преждевременному самопроизвольному высвобождению ингибитора из пор ПЭО-слоя, продлевая эффект самозалечивания. Среди исследуемых биосовместимых ингибиторов коррозии (8-оксихинолин, стеариновая кислота, нитрат церия) наилучшие защитные свойства образцам из магниевых сплавов (МА8, Mg–0,8Ca) обеспечивают стеариновая кислота и нитрат церия.

2.6.4 Механизм защитного действия ингибиторов в гибридных покрытиях

По итогам проведения исследований предложены модели механизмов коррозионной защиты различных гибридных покрытий (рис. 2.80). В момент частичного разрушения покрытия, когда электролит достигает материала подложки, деградация магниевого сплава описывается анодной реакцией высвобождения катионов магния (Mg^{2+}) и катодной реакцией выделения водорода (H_2) из воды с образованием гидроксид-анионов (OH^-), что определяет повышение pH среды (стадия 1).

Для образцов с 8-оксихинолином повышенное значение водородного показателя способствует повышению растворимости ингибитора, находящегося на стенках пор базового ПЭО-слоя. На рисунке 2.80а (стадия 2, левая часть) представлен комплекс 8-оксихинолината натрия ($Na(8HQ)$), образованный в результате выдержки ПЭО-покрытия в растворе ингибитора, содержащем NaOH (в процессе формирования покрытия), а также в результате подщелачивания раствора хлорида натрия и растворения ингибитора (в процессе коррозии). Подобный процесс характерен для образца с гибридным покрытием ГП-ИД. Для образцов ГП-ИИД, ГП-ИИА механизм коррозии включает растворение 8-оксихинолина в результате локального повышения pH (рис. 2.80а, стадия 2, правая часть). В результате диффузии 8-оксихинолина/8-оксихинолината натрия в активную (поврежденную) область материала подложки он взаимодействует с катионами магния с образованием на поверхности 8-оксихинолината магния (на рис. 2.80а, стадия 3), залечивающего место дефекта.

Для образцов с нитратом церия (ГП-НЦ005/01) процесс самозалечивания, предположительно, может быть представлен в виде реакций, приведенных на рис. 2.80б

Механизм коррозии

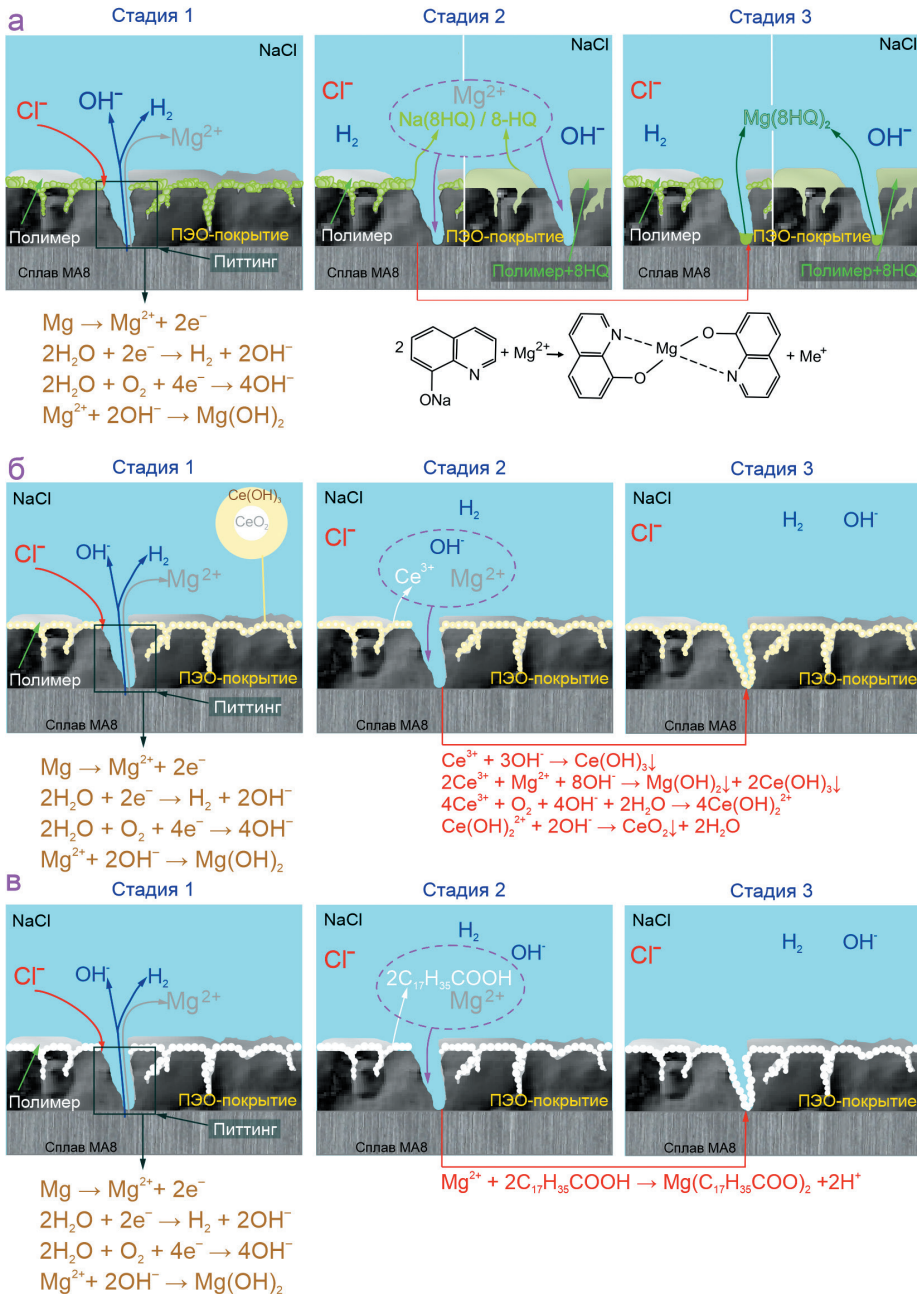


Рис. 2.80. Механизмы коррозионной деградации образцов с покрытиями, содержащими 8-оксинолин (а), нитрат церия (б) и стеариновую кислоту (в)

(стадия 2). В процессе деградации покрытия происходит частичное осаждение гидроксида церия $\text{Ce}(\text{OH})_3$ в порах и дефектах покрытия, а также переход соединений церия Ce^{3+} в окисленную форму Ce^{4+} с образованием CeO_2 . Следует отметить, что образование оксида церия (IV) было зафиксировано сразу после импрегнации покрытия раствором нитрата церия. Данная окисленная форма содержит, согласно данным РФЭС, РФА, рамановской спектроскопии и литературным данным, кислородные вакансии, заряд которых компенсируется образованием Ce^{3+} . Оксид церия в свою очередь снижает скорость окисления магния. При формировании дефекта в покрытии Ce^{3+} будет переходить в оксид четырехвалентного церия с образованием защитного слоя, препятствующего дальнейшей интенсификации процесса коррозии.

Для образцов со стеариновой кислотой (ГП-1СП/2СП) повышение защитных свойств основано на реализации сорбционного механизма. При импрегнации покрытия происходит адсорбция ингибитора коррозии в порах и на поверхности защитного слоя. После возникновения дефекта ингибитор диффундирует в область поврежденного участка поверхности, где происходит высвобождение ионов магния. В результате взаимодействия катионов Mg^{2+} с молекулами стеариновой кислоты образуется малорастворимый в воде стеарат магния (реакция на рис. 2.80в) на поверхности дефектной зоны, блокируя дальнейшее коррозионное разрушение подложки.

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способов модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа, снижающих интенсивность и повышающих равномерность коррозионной деградации материала. Эти свойства определяют возможность пролонгированного практического использования его в сфере имплантационной хирургии. В процессе этих исследований были получены следующие результаты.

Экспериментально установлена взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий на магниевых сплавах с составом электролитов и режимами плазменного электролитического оксидирования.

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

Электрохимическая импедансная спектроскопия и потенциодинамическая поляризация показали повышенные антикоррозионные свойства покрытий, сформированных методом ПЭО в двух различных электролитах с последующим импрегнированием ингибитором коррозии и обработкой полимером. 8-оксихинолин обеспечивает существенное

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

Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей материал от разрушения даже в случае механического повреждения или деградации композиционного слоя в агрессивной среде. Подобраны электролитические системы и режимы для проведения процесса ПЭО с целью формирования антикоррозионных биологически активных покрытий на магниевых сплавах. Отработаны способы импрегнирования пористой части поверхностного слоя ПЭО-покрытия ингибитором (на примере 8-оксихинолина) и способы запечатывания пор, содержащих ингибитор, полимерными материалами (на примере ультрадисперсного политетрафторэтилена, поливинилиденфторида и поликапролактона). Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность 8HQ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %.

Импрегнирование ПЭО-слоя с помощью 8HQ приводит к формированию антибактериального покрытия на сплаве Mg, что увеличивает потенциал применения данного материала в ортопедии за счет снижения частоты инфекций, связанных с имплантатами.

На примере стеариновой кислоты (СК) и нитрата церия (НЦ) подобран и оптимизирован способ импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибитором, обеспечивающий наиболее полное заполнение пор гетерооксидной матрицы защитным агентом с целью снижения электрохимической активности обрабатываемого материала. Для СК-содержащих образцов определен оптимальный тип растворителя (смесь этилового спирта и деионизированной воды в соотношении 1 : 1). Установлено, что импрегнирование ПЭО-покрытия стеариновой кислотой снижает плотность тока коррозии в 18 раз по сравнению с ПЭО-покрытием без СК.

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

Определена оптимальная концентрация ингибитора коррозии (0,1 М) в составе гибридных церийсодержащих слоев.

Электрохимические испытания в условиях *in vitro* в физиологическом растворе, по ионному составу наиболее близком плазме человеческой крови (на примере 0,9% раствора хлорида натрия и среды для культивирования клеток – MEM), показали наилучшие защитные свойства гибридных покрытий, полученных двухступенчатым нанесением ингибитора и полимера (ГП-2СП и ГП-НЦ01). Материалы с данными типами покрытий характеризуются низкой электрохимической активностью, наилучшей устойчивостью к воздействию агрессивной среды, стабильностью обеспечения активной антикоррозионной защиты, а также наиболее эффективно проявляют свойства самозалечивания.

Локальными сканирующими электрохимическими методами показано преимущество защитных свойств композиционного покрытия с поликапролактоном (на по-

верхности не зафиксировано протекания интенсивных электрохимических процессов в течение 48 ч выдержки в среде MEM) в сравнении с базовым ПЭО-слоем (активация коррозионных разрушений наблюдалась через 1 ч после начала эксперимента).

Описан на микроуровне механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. Методами SVET и SIET определена интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности образцов в среде MEM на микроуровне в условиях *in vitro*. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии – в области искусственно созданного дефекта, в точке непосредственно над поверхностью образца без покрытия.

Установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биодеградируемого магниевых сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала. Скорость коррозионной деградации для гибридных покрытий, содержащих ингибитор коррозии и полимерный материал, в несколько раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. Показана большая продолжительность эффекта самозалечивания для образца с двухслойным гибридным покрытием с последовательным нанесением слоев (ГП-2СП) по сравнению с образцом, обработанным ингибитором и полимером в одну стадию (ГП-1СП). Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 93,4–98,9 %.

Установлено, что покрытия, сформированные методом ПЭО на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам (Mg–Mn–Ce и Mg–Ca), создают примерно равный уровень антикоррозионной защиты. Установлен механизм коррозионной деградации и самозалечивания образцов из магниевых сплавов с покрытиями, импрегнированными исследуемыми ингибиторами коррозии.

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