

ГЛАВА 3

**АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ
СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ
С ФУНКЦИЕЙ АКТИВНОЙ
ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ**

Металлические биodeградируемые медицинские изделия для остеосинтеза (имплантаты различной конфигурации) должны обеспечивать не только достаточную механическую прочность в течение всего периода заживления, но также и хорошую адгезию и пролиферацию клеток костной ткани. Совокупность этих свойств может быть достигнута путем подбора материала, механические характеристики которого близки к свойствам человеческой кости, а также путем такой поверхностной обработки, которая позволит сохранить механическую целостность имплантата в течение необходимого периода регенерации костной ткани и обеспечить полную резорбцию организмом продуктов деградации используемого изделия [388]. Как было сказано в предыдущих главах, среди прочих биометаллов магний и его сплавы являются наиболее перспективными благодаря совокупности механических характеристик (высокой удельной прочности и близкого к костной ткани значения модуля Юнга), а также способности к самопроизвольной деградации в растворах электролитов (в частности, в организме человека). Однако скорость резорбции магния слишком велика для обеспечения механической целостности имплантата на всем протяжении процесса остеосинтеза [389]. По этой причине необходимо найти эффективный и доступный способ контроля скорости деградации данного материала, обеспечивающий равномерное протекание коррозионных процессов по всей поверхности имплантата в течение периода заживления, а также умеренное выделение газообразного водорода в процессе разрушения металла.

Одним из методов снижения электрохимической активности магния как имплантационного материала является нанесение защитных (в том числе биodeградируемых) покрытий. Среди прочих способов формирования покрытий на поверхности магния и его сплавов (электрохимическое [390] и электрофоретическое [391] осаждение, золь-гель метод, распыление, лазерное нанесение [390]) наиболее доступным и технологичным является метод плазменного электролитического оксидирования [32,313,392–396]. Однако слои, сформированные различными методами, в том числе ПЭО, не способны обеспечить защиту материала от коррозионного воздействия окружающей среды в случае нарушения целостности покрытия. Поры и микродефекты оксидного ПЭО-слоя могут стать очагами преждевременной инициации и развития коррозионных процессов на по-

верхности магния. По этой причине подобные защитные слои необходимо дополнительно функционализировать.

Согласно анализу литературных данных, а также экспериментальным результатам, полученным и представленным авторами данной книги в первых двух главах, нанесение ингибиторсодержащих защитных покрытий является распространенным методом коррозионной защиты благодаря эффективности действия и простоте использования. В первой главе было показано, что для создания покрытий с эффективной функцией активной антикоррозионной защиты необходимо проводить предварительный скрининг ингибиторов коррозии с изучением их функциональных свойств. Учитывая, что целью повышения защитных свойств покрытий на биорезорбируемых имплантатах является замедление скорости коррозии, а не полное ее предотвращение, наиболее подходящими для улучшения барьерных свойств покрытий будут нетоксичные биосовместимые ингибиторы коррозии, придающие формируемым покрытиям свойство самозалечивания.

Известно, что низкотоксичным антибактериальным веществом является бензотриазол (полуметаллическая доза $LD_{50} = 965$ мг/кг [106]), он широко используется в качестве ингибитора коррозии различных цветных металлов. В работе [106] представлен способ защиты поверхности магниевых сплавов AZ31B путем формирования анодных пленок в силикатно-боратных электролитах, содержащих бензотриазол в различных концентрациях (3, 5, 10 г/л). Сообщается, что наибольшей равномерностью поверхностного рельефа и наименьшим размером пор, а следовательно, и наилучшей коррозионной стойкостью характеризуется покрытие, сформированное в электролите, содержащем 5 г/л бензотриазола. Исследование [10] посвящено формированию защитных ПЭО-покрытий на магниевом сплаве AM50. Окисление осуществлялось в силикатно-фторидных электролитах, содержащих алюмосиликатные нанотрубки, а также нанотрубки, загруженные бензотриазолом. Введение в состав покрытий бензотриазола не только способствовало повышению коррозионной стойкости, но и придавало им свойство самозалечивания. Исследование [397] посвящено изучению влияния импрегнирования ПЭО-покрытия, полученного в щелочном силикат-фторидном электролите, бензотриазолом из водного раствора (10 г/л) на уровень коррозионной стойкости технически чистого магния. Сообщается, что постобработка защитным агентом способствует увеличению значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, в 2 раза, а плотность тока коррозии при выдержке в 3,5% растворе NaCl снизилась в 1,5 раза.

В качестве биосовместимого органического ингибитора коррозии применяется также олеиновая кислота – омега-9 ненасыщенная жирная кислота, содержащаяся во многих животных жирах и растительных маслах, а также ее натриевая соль – олеат натрия. Известно применение олеата натрия в фармакологии в качестве аддитива при разработке систем доставки лекарственных препаратов [398–400]. Олеат натрия применяют также в качестве ингибитора коррозии стали, а также алюминия и его сплавов [401]. Например, в работе [402] приведены результаты исследования коррозионного поведения стали в растворе Na_2SO_4 (0,24 моль/л) до и после обработки олеатом натрия. Сообщается, что такая обработка способствует существенному снижению электрохимической активности стали в исследуемом электролите. В работе [403] ПЭО-покрытие на магниевом сплаве AZ31 импрегнировали различными ингибиторами и их сме-

сями, в частности олеатом натрия (в концентрации 16 ммоль/л). Введение ингибитора в поры ПЭО-покрытия осуществлялось методом погружения в водный раствор олеата натрия с дальнейшей выдержкой в течение 10 мин. Согласно представленным данным, образцы с ингибитором характеризовались существенным повышением коррозионной стойкости. Это подтверждено результатами электрохимических исследований методом потенциодинамической поляризации, а также исследований в камере климатических испытаний и камере соляного тумана [403].

Но работы, посвященные оценке комплексного влияния указанных ингибиторов, внедренных в состав различных наноконтейнеров, в совокупности с оксидным покрытием, полученным методом ПЭО, на повышение уровня защитных свойств магния и его сплавов нам не известны.

Экспериментально установлено, что поры поверхности ПЭО-покрытия могут быть использованы в качестве нано- и микроконтейнеров при дальнейшей модификации различными защитными агентами, пролонгирующими сопротивляемость материала протеканию электрохимических реакций, вызывающих его преждевременную деградацию. Однако данный метод прямой адсорбции ингибитора коррозии защитным ПЭО-слоем может быть ограничен сорбционной способностью покрытия, а также возможной низкой совместимостью матрицы пористого слоя и потенциального ингибитора. Более того, в процессе импрегнирования покрытия ингибитор коррозии может взаимодействовать с магниевой подложкой (при наличии дефектов в поверхностном слое). В результате чего часть ингибитора может быть израсходована в начальный момент времени и не будет участвовать в реализации эффекта самозалечивания.

По этой причине более предпочтительным вариантом является разработка покрытий, обладающих функцией самовосстановления и включающих в себя специально подобранные наноконтейнеры с ингибитором коррозии.

В последнее время активно исследуются ионообменные и сорбционные материалы для использования в качестве элементов самовосстанавливающихся покрытий. Такие структуры могут изменять ионный баланс среды в процессе коррозии, снижая ее скорость. Более того, некоторые ионообменные материалы чувствительны к значениям pH и могут высвобождать ингибитор коррозии в область поврежденного участка поверхности при изменении водородного показателя, что особенно актуально, поскольку процесс коррозии магниевого сплава происходит с локальным подщелачиванием.

В данной главе представлено несколько альтернативных способов создания защитных самозалечивающихся покрытий на основе металлооксидной ПЭО-матрицы, сформированной в силикатно-фторидном электролите. Один из них предложен в предыдущей главе данной книги: ингибиторы коррозии (на примере бензотриазола и олеата натрия) вводятся в пористую часть покрытия, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования. Во втором способе в качестве микроконтейнеров задействованы пленки из слоистых двойных гидроксидов, сформированные на поверхности базового ПЭО покрытия. В третьем способе применяются галлуазитные нанотрубки, импрегнированные ингибитором коррозии и внедренные в полимерный слой на поверхности базового ПЭО-покрытия.

3.1. Пористая ПЭО-матрица в качестве контейнера для ингибитора коррозии

Ниже представлен новый способ снижения скорости коррозионной деградации магния путем формирования биосовместимых ПЭО-покрытий, модифицированных бензотриазолом и олеатом натрия. Чтобы обеспечить контролируемое высвобождение ингибиторов из пор гетерооксидного ПЭО-слоя, эти поры (микроконтейнеры) запечатывали биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ), обрабатывая им сформированные поверхностные слои. Применение поликапролактона в биомедицинской сфере показано в работе [404].

Исследования проводились на металлических пластинах размерами $15 \times 20 \times 1,5$ мм, изготовленных из деформируемого магниевых сплава МА8 (масс. %: Mn – 1,3–2,2, Се – 0,15–0,35, Zn – до 0,3, Si – до 0,1, Al – до 0,1, Fe – до 0,05, Cu – до 0,05, Ni – до 0,007, Be – до 0,002, Mg – остальное), а также на пластинах магния, полученных по аддитивной технологии (ATMg) методом лазерной порошковой наплавки (ЛПН) порошка МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) [235,405].

Образцы ATMg были получены в Центре лазерных технологий Института автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук на установке, включающей волоконный лазер LS-1-K в комплекте с оптической головкой IPGP FLW-D50V, промышленный робот KUKA KR-30 HA с поворотной-наклонной позиционером KUKA DKP-400 и системой подачи технологических газов в зону наплавки. Образцы формировали в защитной герметичной камере из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона (Ar – 99,993 %; ГОСТ 10157-79), что обеспечивало стабильный процесс лазерной порошковой наплавки. Данная камера позволяет работать с магнием и обеспечивает создание контролируемой защитной газовой атмосферы.

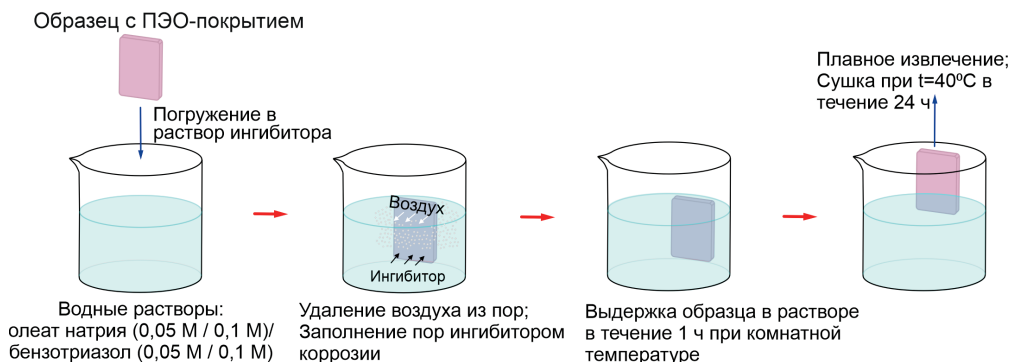
При формировании образцов ATMg использовали газопорошковую смесь из порошка МПФ-4 и гелия – носителя материала для подачи его к месту наплавки. Газопорошковую смесь подавали в ванну для расплава из двух сопел модуля подачи. Через два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – аргон. Образцы формировали за 30 проходов с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм при скорости движения 5 мм/с с шагом 0,5 мм и мощности лазерного излучения 240 Вт. В результате ЛПН были получены образцы магния размерами $20 \times 20 \times 7$ мм.

Подготовка поверхности образцов (стандартизация и удаление поверхностных дефектов) для экспериментов осуществлялась на шлифовально-полировальном станке Twinprep 5x (Allied High Tech Products, inc., США) с использованием карбид-кремниевых (SiC) шлифовальных кругов с последовательным уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Далее образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

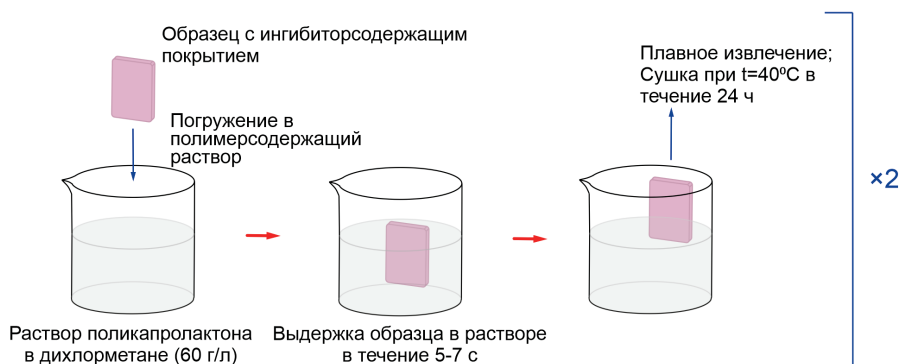
Базовый гетерооксидный слой формировали с помощью установки плазменного электролитического оксидирования с автоматизированным программным управлением. Оксидирование осуществлялось в двухкомпонентном СФ-электролите, содержащем 20 г/л Na_2SiO_3 и 5 г/л NaF. Поляризация образцов проводилась в составном биполярном режиме в два этапа. На первом анодная составляющая повышалась потенциодинамически от 0 до 280 В в течение 200 с. Скорость увеличения напряжения составила 1,4 В/с.

Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при -40 В. На втором этапе анодную и катодную составляющие изменяли потенциодинамически, соответственно, до напряжения 200 В и -10 В в течение 400 с. Скорость изменения напряжения

Композиционные ингибиторсодержащие покрытия



Гибридные покрытия. Нанесение в 2 стадии



Гибридные покрытия. Нанесение в 1 стадии



Рис. 3.1. Схема процессов формирования различных типов исследуемых покрытий

составила 0,2 В/с и 0,075 В/с соответственно. Коэффициент заполнения был равен 1. Далее образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

В результате данного эксперимента были созданы на основе ПЭО-слоя различные системы покрытий: одни содержали либо ингибитор коррозии, либо полимер – композиционные покрытия (КП), другие включали и ингибитор, и полимер – гибридные покрытия (ГП).

Импрегнирование ПЭО-слоя ингибиторами коррозии осуществлялось из водных растворов бензотриазола (БТА) и олеата натрия (NaOI). Каждый из ингибиторов растворяли в деионизированной воде в концентрациях 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Далее водородный показатель всех растворов доводили до нейтральных значений (7,0–7,3). В растворах олеата натрия нейтральность рН достигалась путем подкисления среды 0,1 М раствором HCl, в бензотриазолсодержащих растворах – путем подщелачивания гидроксидом натрия (NaOH). Образцы погружали в раствор, воздух из пор удаляли с использованием аппарата для вакуумного импрегнирования Eprovac (Struers, Дания) для обеспечения наилучшего заполнения пор ПЭО-слоя ингибитором. Образцы выдерживали в растворах в течение 1 ч для повышения количества ингибитора в пористом поверхностном ПЭО-слое, а также для обеспечения адсорбции олеата натрия и бензотриазола на поверхности материала подложки в случае наличия сквозных пор в оксидном покрытии.

Для запечатывания полученных в результате импрегнирования микроконтейнеров с ингибиторами был приготовлен раствор поликапролактона (ПКЛ) (60 г/л) в дихлорметане. Поверхностный слой формировали путем погружения образца с ингибитором в раствор полимера, выдержки в течение 5–7 с и плавного извлечения. Полимер наносился двукратно. Между повторными нанесениями образцы сушили в сушильном шкафу при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Таким образом, гибридное покрытие создавалось в две стадии.

В качестве альтернативы поэтапному нанесению слоев были сформированы гибридные покрытия путем одностадийной обработки ПЭО-слоя раствором, содержащим олеат натрия и бензотриазол (концентрации каждого вещества составили 0,05 М и 0,1 М) на основе дихлорметана, а также 60 г/л поликапролактона. Модификация полученным раствором также осуществлялась с использованием аппарата вакуумного импрегнирования с целью извлечения воздуха из пор и наиболее полного внедрения ингибитора в гетероструктуру поверхностного слоя. Все полученные образцы после модификации были высушены в сушильном шкафу при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Последовательность операций при формировании ингибитор- и полимерсодержащих слоев представлена на **рис. 3.1**.

Для проведения исследований были подготовлены образцы со следующими видами обработки:

ПЭО	Базовый ПЭО-слой (ПЭО)
КП-П	ПЭО + поликапролактон из раствора на основе дихлорметана (60 г/л)
КП-ОН 005/01	ПЭО + олеат натрия в водном растворе в концентрации 0,05 М или 0,1 М
КП-Б 005/01	ПЭО + бензотриазол в водном растворе в концентрации 0,05 М или 0,1 М

ГП-ОН 005/01-П	ПЭО + олеат натрия в водном растворе (0, 05/0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-Б 005/01-П	ПЭО + бензотриазол в водном растворе (0,05/0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
ГП-ОН 005/01(П)	ПЭО + олеат натрия (0,05/0,1 М) и поликапролактон (60 г/л) в растворе на основе дихлорметана
ГП-Б 005/01(П)	ПЭО + бензотриазол (0,05/0,1 М) и поликапролактон (60 г/л) в растворе на основе дихлорметана
АТМg+ПЭО	ПЭО-покрытие, сформированное на образце магния, полученном по аддитивной технологии
АТМg+КП ОН	ПЭО на АТМg + олеат натрия из водного раствора (0,1 М)
АТМg+КП Б	ПЭО на АТМg + бензотриазол из водного раствора (0,1 М)
АТМg+ГП ОН-П	ПЭО на АТМg + олеат натрия из водного раствора (0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана
АТМg+ГП Б-П	ПЭО на АТМg + бензотриазол из водного раствора (0,1 М) + поликапролактон (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана

3.1.1 Биосовместимые покрытия на поверхности сплава МА8

Химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС-анализ. Исследование морфологии полученных покрытий и распределение элементов по толщине образцов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X–MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для этого были подготовлены поперечные шлифы исследуемых образцов с покрытиями.

Поперечные шлифы были выполнены методом холодной заливки в эпоксидную смолу EpoxySet #145-20005 (Allied High Tech Products, inc., США). Диаметр формы для заливки FixiForm (Struers A/S, Дания) составил 30 мм. Дальше шлифы обработали на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания), используя, последовательно, шлифовальные круги для тонкого шлифования (SiC Foil, MD-Largo) и полировальные диски (MD-Mol, MD-Chem), а также алмазные суспензии DP-Suspension P с размерами абразива 9 и 3 мкм совместно с лубрикантом DP-Lubricant Brown и коллоидные суспензии для финального полирования OP-S NonDry.

На рис. 3.2 А–Ж представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов и ЭДС-карты распределения элементов по толщине ПЭО-слоя полученных композиционных и гибридных покрытий.

Прочное керамикоподобное покрытие, сформированное путем плазменного электролитического оксидирования на поверхности деформируемого магниевое сплава МА8, характеризуется наличием большого количества пор и микродефектов (рис. 3.2а, А).

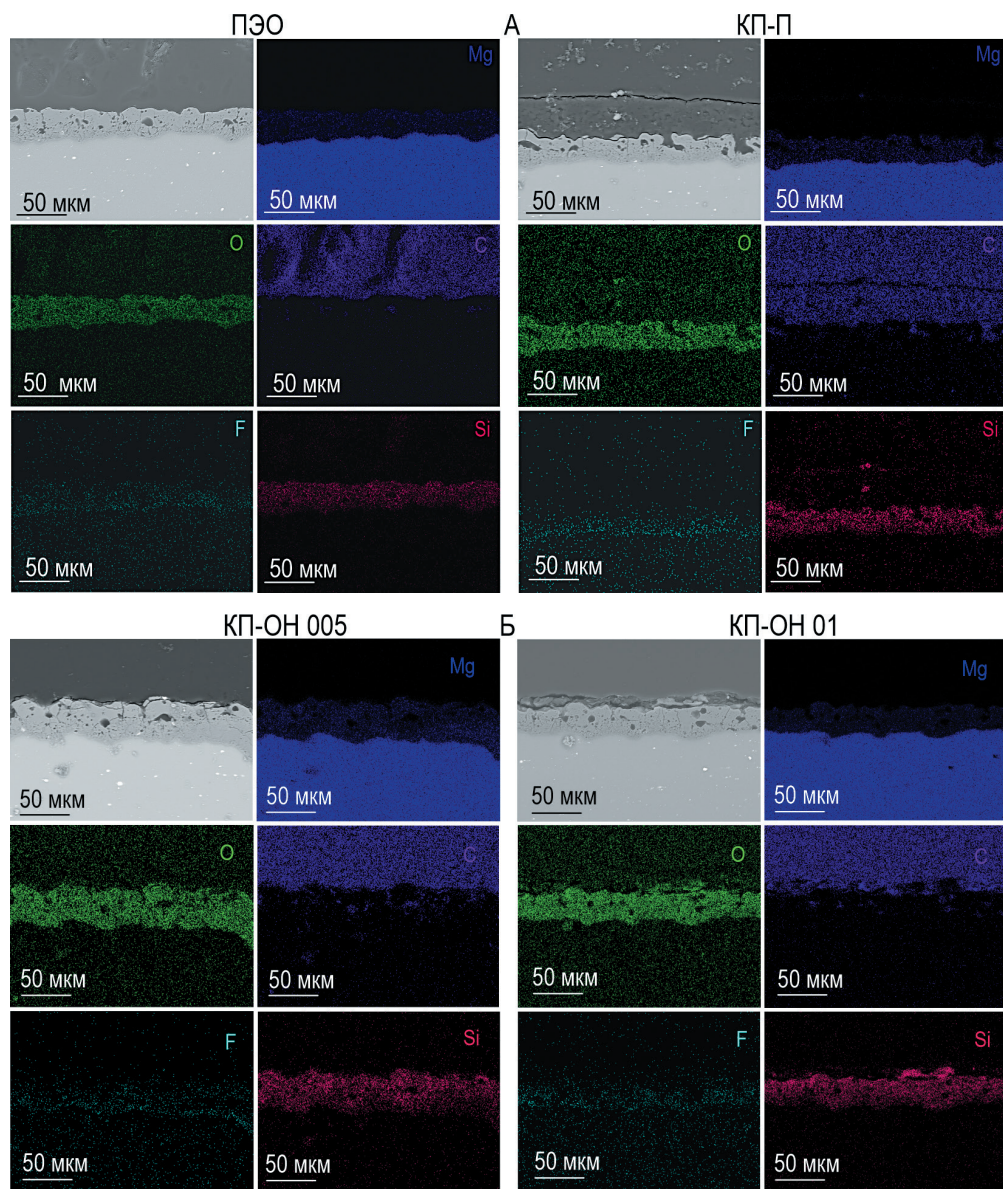


Рис. 3.2 А, Б. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными покрытиями: без ингибитора (А) и с ингибитором (Б). Использован ингибитор олеат натрия в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М).

В состав базового ПЭО-слоя входят соединения магния, кислорода, фтора и кремния, являющихся биологически значимыми элементами для человеческого организма.

Наличие ингибиторов коррозии в составе композиционных покрытий методом СЭМ–ЭДС-анализа не было установлено. Тем не менее, анализ результатов указывает

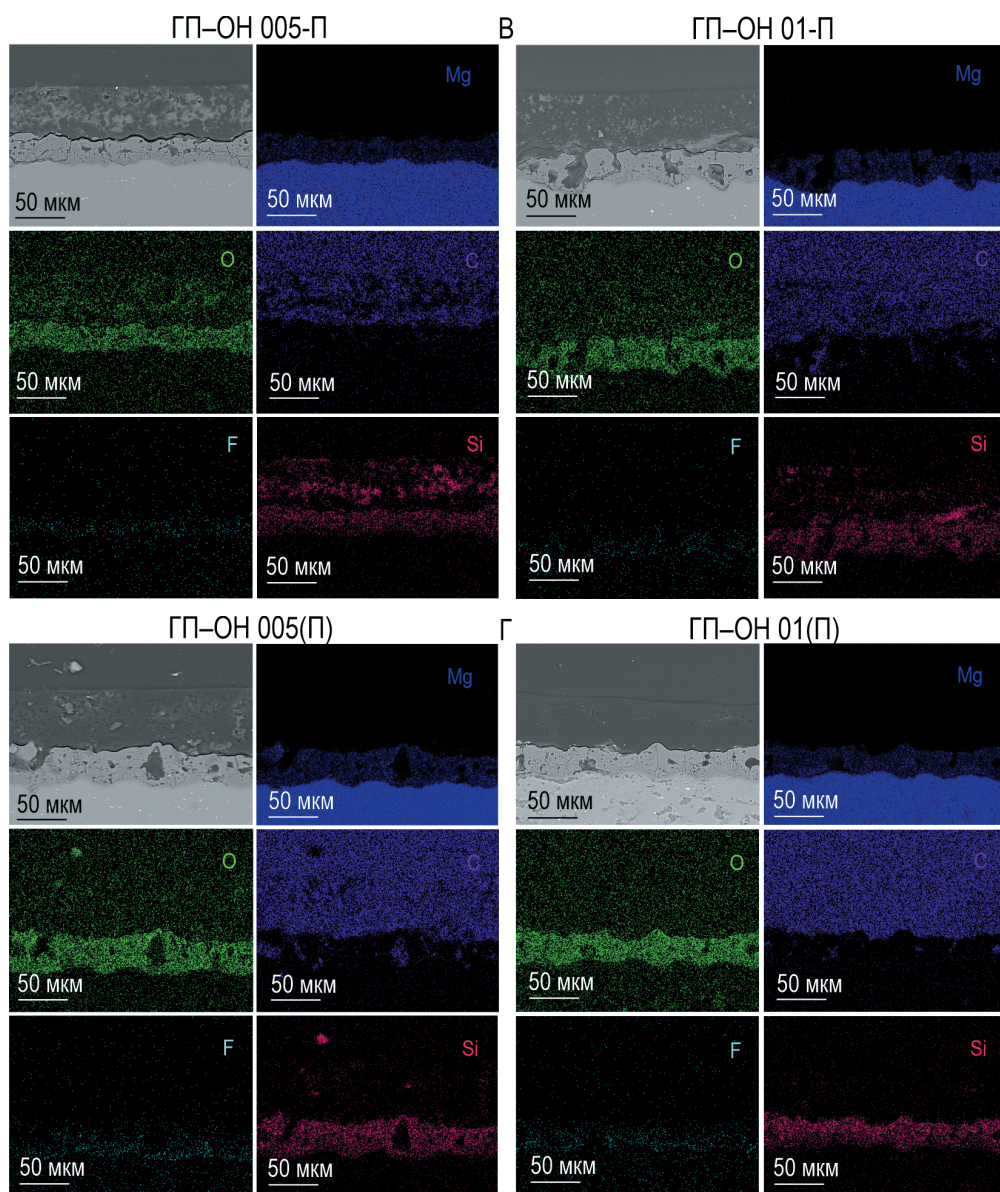


Рис. 3.2 В, Г. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными гибридными покрытиями. Использован ингибитор олеат натрия в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился либо после импрегнирования ингибитором (В), либо одновременно с ним (Г)

на высокую заполняемость пор ПЭО-покрытия полимерной компонентой. На поверхности и в порах ПЭО-слоя наблюдается присутствие модифицирующего вещества – поликапролактона. В результате данной обработки существенно снижается вероятность

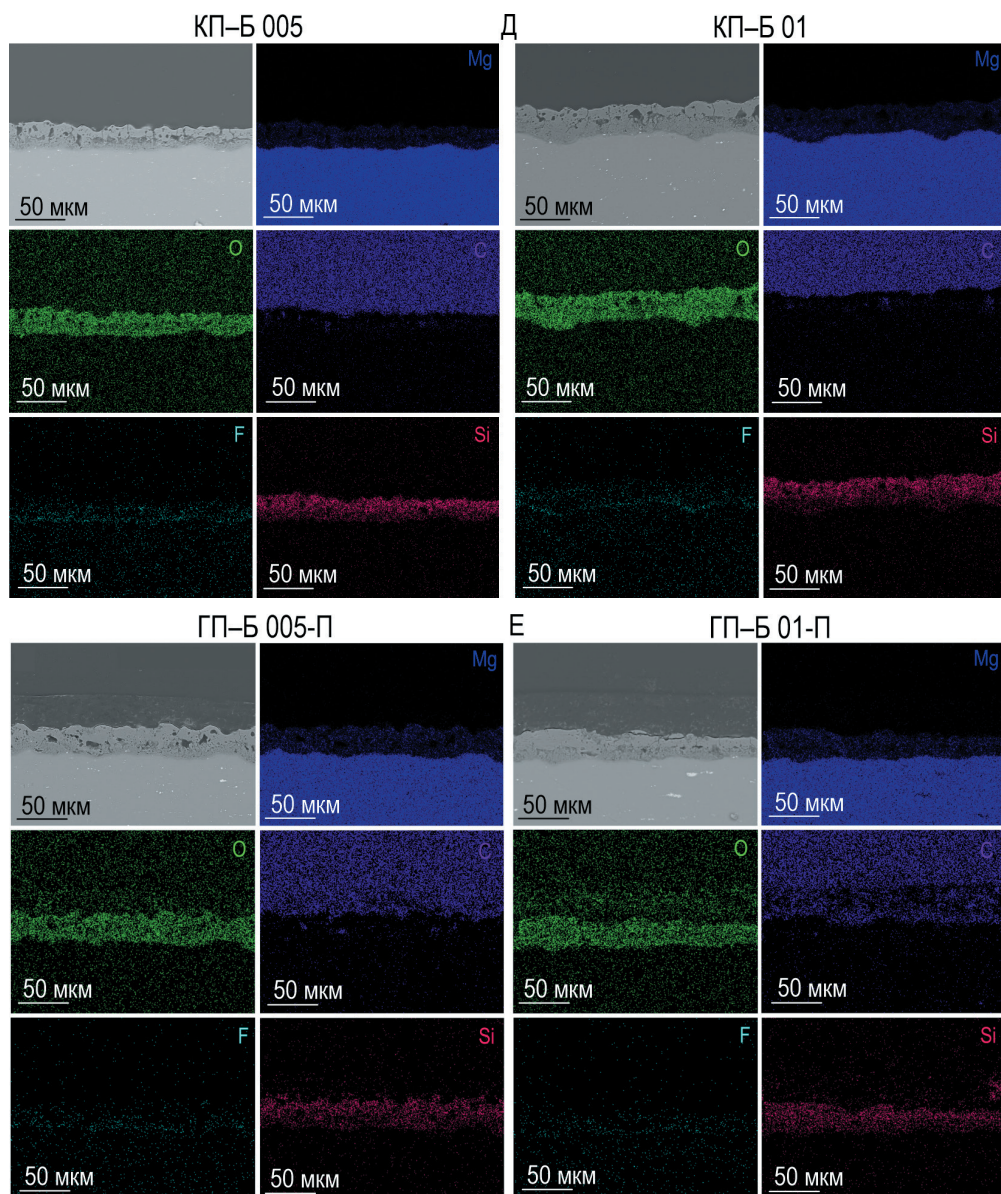


Рис. 3.2 Д, Е. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными композиционными (Д) и гибридными (Е) покрытиями. Использован ингибитор бензотриазол в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился после импрегнирования ингибитором

проникновения агрессивной разрушающей среды к магниевой подложке и, соответственно, повышается уровень коррозионной стойкости материала.

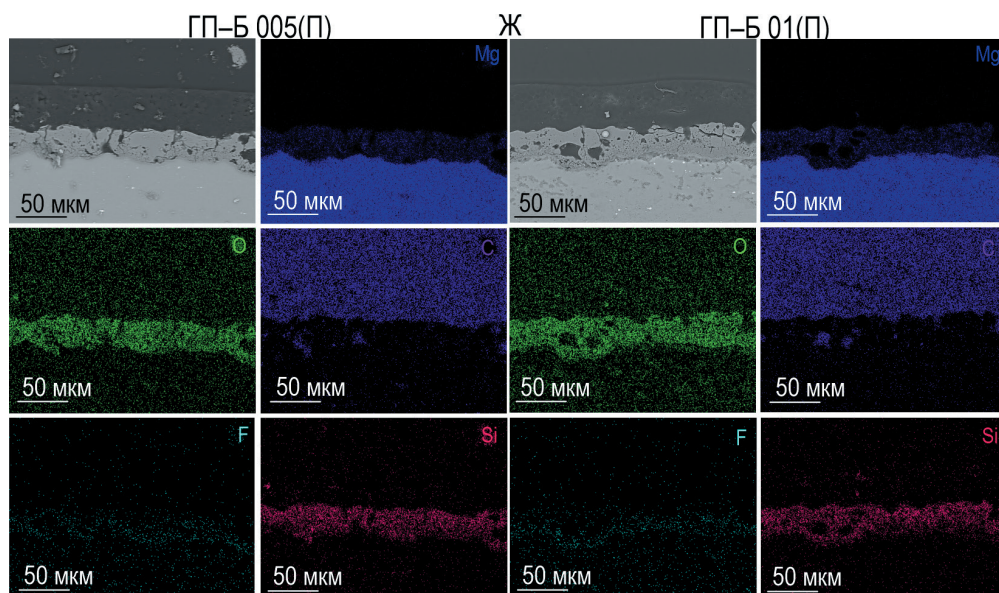


Рис. 3.2 Ж. СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца сплава МА8 с защитными гибридными покрытиями. Использован ингибитор бензотриазол в двух концентрациях (0,05 и 0,1 М). Поликапролактон наносился одновременно с импрегнированием ингибитором

Рентгенофазовый анализ образцов с ПЭО-покрытием проводился с использованием дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Снятие спектра осуществлялось в диапазоне $2\theta = 4^\circ - 90^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

Согласно данным, полученным методом РФА, в состав оксидных покрытий входит оксид магния – периклаз (MgO) и ортосиликат магния – форстерит (Mg_2SiO_4) (рис. 3.3). Присутствие магния (Mg) на дифрактограмме обусловлено проникновением рентге-

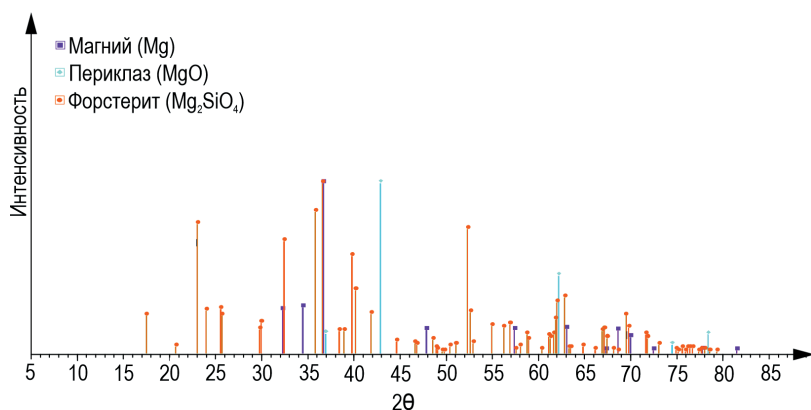


Рис. 3.3. Дифрактограмма образца с ПЭО-покрытием

новских лучей через ПЭО-слой – поскольку покрытие обладает низкой отражающей способностью и высокопористой структурой [10,406]. Это сочетание, характерное для ПЭО-слоев [407–409], объясняет наличие на спектре пиков, связанных с магниевой подложкой. Следует отметить, что металлический магний не может находиться в составе защитного слоя, поскольку процесс ПЭО реализуется в электролите при очень жестких условиях (температура и давление в искровом плазменном канале могут достигать 10 000 К и 100 МПа соответственно). Поэтому такой электрохимически активный металл, как магний, будет сразу же окисляться и входить в состав покрытия в виде оксида магния. Таким образом, данные ЭДС-анализа указывают на наличие Mg в виде оксида и силиката, что согласуется с результатами РФА.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была применена для точного химического анализа композиционного покрытия, сформированного на поверхности магниевового сплава МА8 с ПЭО-слоем, импрегнированным 0,1 М растворами бензотриазола и олеата натрия. Спектрометрический комплекс фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором RHOIBOS-150 был использован для исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось монохроматическое излучение AlK_{α} с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для определения химического состава более глубоких слоев защитного покрытия и для очистки поверхности исследуемая область была протравлена пучком Ag^{+} в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой толщиной около 5–10 нм.

Методом РФЭС были исследованы образцы с композиционным покрытием, обработанные бензотриазолом (КП-Б 01) и олеатом натрия (КП-ОН 01) (рис. 3.4, 3.5; табл. 3.1). В поверхностном слое образца КП-Б 01 до травления присутствует большое количество алифатического углерода (C–C, C–H при 285,0 эВ), обусловленное вероятным загрязнением поверхности (как следует из состава слоя после травления). Энергии связи при 400 и 399 эВ вызваны азотом как «пиррольного», так и «пиридинового» типов, что обусловлено присутствием в бензотриазоле данных гетероатомов. Значительное количество углерода при 286 эВ обусловлено связью C–N, характерной для структуры бензотриазола.

В покрытии установлены легирующие (Mn, Ce) и примесные (Zn) элементы сплава МА8, вошедшие в состав ПЭО-слоя. Присутствие натрия, фтора, кислорода и кремния обусловлено составом электролита и возможным образованием в составе защитного слоя силиката натрия и фторида магния. Данные соединения (в отличие от силиката магния и оксида магния) методом РФА могли быть не зафиксированы из-за их небольшой концентрации или присутствия в составе покрытия в рентгеноаморфном состоянии.

После травливания верхнего слоя (контаминантов и части бензотриазола) в составе покрытия КП-Б 01 значительно увеличивается содержание кислорода, кремния и магния, существенно уменьшается содержание алифатического углерода. Полученный результат указывает на присутствие силиката магния, входящего в состав базового ПЭО-покрытия. Магний наряду с окисленной формой присутствует и в металлическом состоянии, что может свидетельствовать о наличии дефектов (сквозных или очень глубоких пор) в морфологической структуре покрытия, через которые рентгеновские лучи достигают магниевой подложки. Анализ экспериментальных данных позволяет сле-

лать вывод, что содержание основных элементов (С и N) и их состояние в верхнем слое КП-Б 01 согласуются со стехиометрией бензотриазола.

В покрытии образца КП-ОН 01 помимо высокой концентрации углерода, находящегося в алифатическом соединении, присутствует углерод с энергией связи 288 эВ, что обусловлено наличием окисленной формы ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-$). Энергия связи при 286 эВ соответствует расположенной рядом группе ($-\text{CH}_2-$, выделена в $-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$), что согласуется со структурой олеата натрия. Как следует из спектров, и верхний слой (до травления), и нижележащий содержат в значительной мере кислород, натрий, что обусловлено составом ПЭО-слоя, а также присутствием ингибитора коррозии. Обнаружение кислорода с энергией связи 535 и 533 эВ указывает на наличие связей $-\text{O}-\text{C}-$ и $\text{O}=\text{C}-$, характерных для олеата натрия.

Небольшое содержание магния свидетельствует о высокой сплошности слоя ингибитора на поверхности ПЭО-покрытия. Большое количество натрия (при сопоставлении с другими элементами, входящими в состав олеата натрия) указывает на формы, отличные от олеата натрия. Присутствие натрия обусловлено составом ПЭО-покрытия, принимая во внимание, что после травления содержание данного элемента возросло.

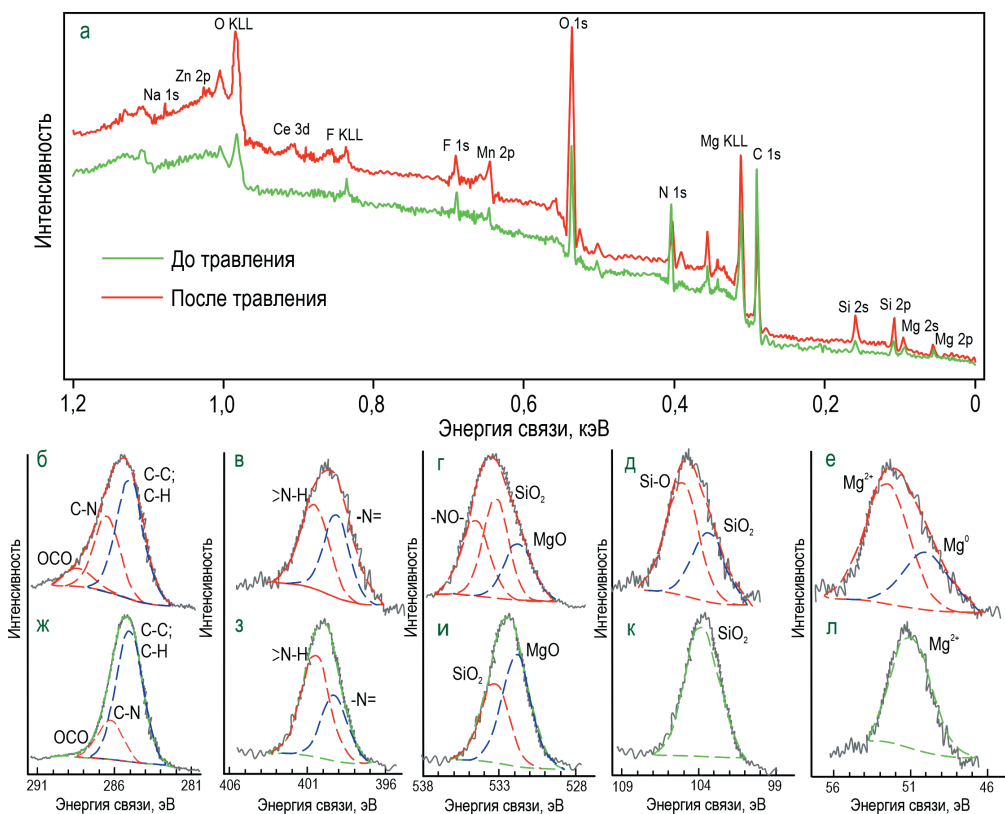


Рис. 3.4. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-Б 01 (а). Детальные спектры С 1s (б, ж), N 1s (в, з), O 1s (г, и), Si 2p (д, к), Mg 2p (е, л) до травления (нижняя панель) и после (верхняя)

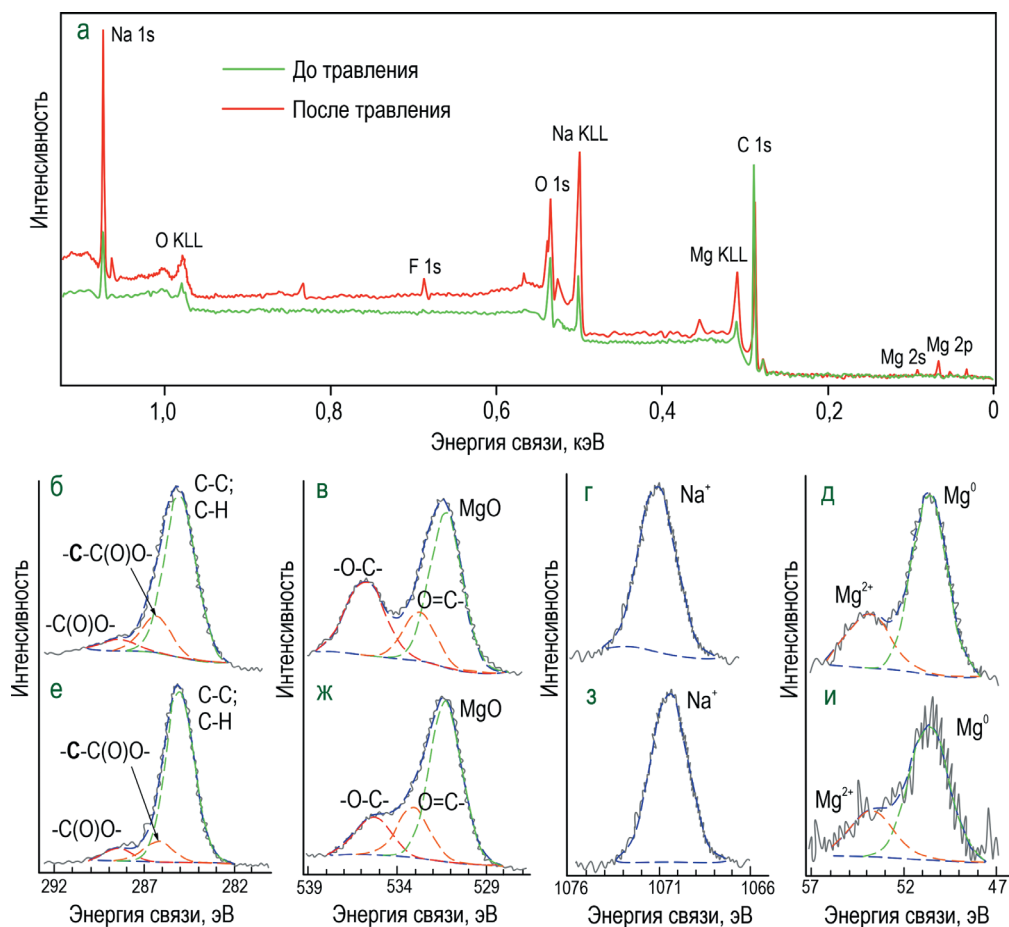


Рис. 3.5. РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-ОН 01 (а). Детальные спектры C 1s (б, е), O 1s (в, ж), Na 1s (г, з), Mg 2p (д, и) до травления (нижняя панель) и после (верхняя)

мерно 4 ат.% натрия может находиться в составе олеата натрия. Если предположить, что весь кислород с энергией связи 535 эВ находится в олеате натрия, то $C_{63}H_{115,5}O_7Na_{3,5}$, по данным РФЭС, является одним из основных компонентов верхнего слоя покрытия КП-ОН 01, что близко по стехиометрии к олеату натрия.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) была использована для подтверждения импрегнирования ПЭО-покрытия ингибиторами коррозии (олеатом натрия и бензотриазолом). Распределение ингибитора в составе поверхностного слоя было оценено для образцов КП-ОН 01 и КП-Б 01. Спектры микрорамановского рассеяния были получены в диапазоне от 300 до 1450 см^{-1} (для образца с покрытием, импрегнированным бензотриазолом) и от 300 до 3300 см^{-1} (для образца с покрытием, импрегнированным олеатом натрия) на конфокальном спектрометре Alpha 500 (WITec, Germany) с помощью программного обеспечения WITec Control. Снятие спектра КР проводилось при исполь-

Таблица 3.1
Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхности образцов после обработки ПЭО-слоя бензотриазолом и олеатом натрия

Образец	Zn 2p	Na 1s	Ce 3d	F 1s	Mn 2p	O 1s	N 1s	C 1s	Si 2p	Mg 2p
КП-Б 01	1021,6 (0,2)	1072,2 (0,6)	887,1 (0,2)	685,1 (1,8)	641,4 (1,1)	—	400,4 (10,0)	286,1 (14,7)	—	51,0 (6,0)
	1022,4 (0,4)	1072,8 (0,7)	887,0 (0,2)	686,8 (2,5)	642,1 (1,7)	534,5 (11,1)	400,6 (4,1)	286,4 (12,9)	105,1 (8,2)	52,4 (8,7)
КП-ОН 01	—	1070,4 (6,0)	—	—	—	535,3 (2,7)	—	288,4 (5,7)	—	53,3 (0,4)
	—	1071,3 (16,5)	—	—	—	532,6 (7,0)	—	286,2 (4,9)	—	50,7 (1,2)
Состояние атомов	Zn ²⁺	Na ⁺	Ce ⁴⁺	MeF	Mn ⁴⁺	—NO, —O—C—	—N— I	C—N, C—C(O)O	Si—O SiO ₂	Mg ²⁺ Mg ⁰

Примечание. Первая строка – до травления, вторая – после аргонного травления в течение 10 мин.

зовании зеленого лазера (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 30 мВ в течение 10 мин (60 накопленных спектров). Распределение олеата натрия и бензотриазола по поверхности ПЭО-слоя представлено в виде 2D-карт интенсивности. Карты построены в результате сканирования выбранного участка покрытия площадью 35×30 мкм (для образцов КП-ОН 01 и КП-Б 0,1), содержащих 35×35 спектров. В режиме сканирования время интегрирования при записи спектра было равно 1 с.

На **рис. 3.6а** представлен рамановский спектр бензотриазола. Спектр содержит полосы, характерные для данного ингибитора. Зафиксирован интенсивный характерный пик при 783 см^{-1} , отвечающий за так называемые «дышащие» колебания связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца. Пики при 1008 см^{-1} и 1023 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей (обусловленными растяжением скелетных связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце, а также $\delta(\text{CH})$) [410,411]. Пики при 1093 см^{-1} и 1128 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно. Узкий пик при 1203 см^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Полоса при 1280 см^{-1} характеризует валентные колебания скелетных связей, деформационные колебания $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$. Пики при 630 см^{-1} и 1390 см^{-1} описывают торсионные и валентные колебания связей в триазольном кольце [410–412].

Метод КР в режиме сканирования исследуемого участка поверхности позволяет также определить на микроуровне распределение одного из компонентов, входящих в состав защитного слоя. Для установления интенсивности распределения бензотриазола по поверхности образца КП-Б 01 была построена 2D-карта при использовании фильтра в диапазоне спектра $750\text{--}850 \text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для ВТА («дышащие» колебания связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца при 790 см^{-1}).

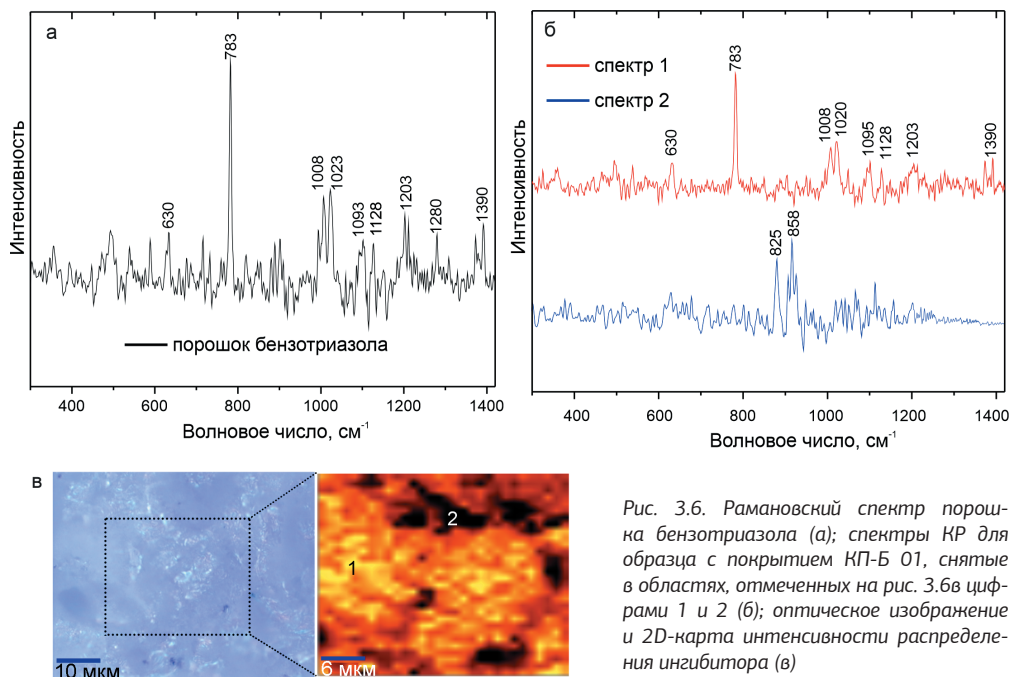


Рис. 3.6. Рамановский спектр порошка бензотриазола (а); спектры КР для образца с покрытием КП-Б 01, снятые в областях, отмеченных на рис. 3.6в цифрами 1 и 2 (б); оптическое изображение и 2D-карта интенсивности распределения ингибитора (в)

Оптическое изображение исследуемой области покрытия (выделена рамкой) и 2D-карта, отражающая распределение бензотриазола по поверхности ПЭО-слоя, представлены на рис. 3.6в. Цифрами 1 и 2 отмечены участки поверхности, соответствующие областям с высоким и низким содержанием ингибитора, в которых записаны спектры 1 и 2 на рис. 3.6б. Мы видим, что ингибитор равномерно распределен по поверхности покрытия. Площадь светлых зон (участков с высокой концентрацией бензотриазола) существенно выше, чем темных областей. Меньшая концентрация ингибитора, зарегистрированная в темных участках, может быть обусловлена сложной морфологией покрытия и осаждением большей части ингибитора в порах защитного слоя.

На спектре 1 хорошо различимы полосы при 630, 783, 1008, 1020, 1095, 1128, 1203 и 1390 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей в бензотриазоле. При этом на спектре 2 представлены другие пики, при 825 и 858 см^{-1} , отвечающие за связи в тетраэдрических структурах силикатов [198,413], обусловленные наличием силиката магния, установленного методом РФА в составе ПЭО-слоя.

Спектр комбинационного рассеяния олеата натрия представлен на рис. 3.7а. Наличие широкого пика в диапазоне $2840\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связи $\nu(\text{C-H})$ (асимметричные валентные колебания $(-\text{CH}_2-)$ при 2850 см^{-1} и симметричные валентные колебания $\nu(-\text{CH}_3-)$ при 2930 см^{-1}) [414,415]. Пик при 1098 см^{-1} соответствует торсионным колебаниям связи C-C в углеводородной цепи олеата натрия

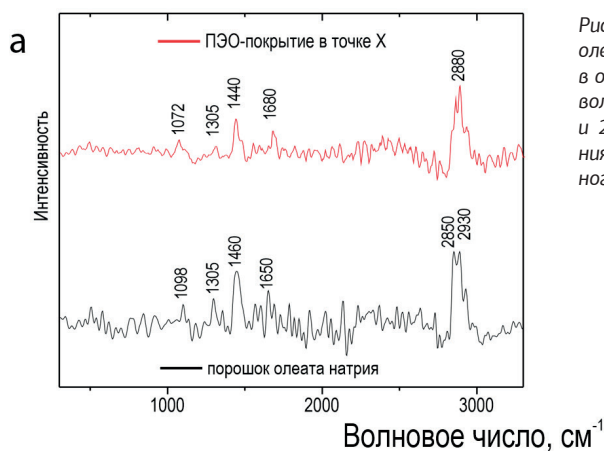
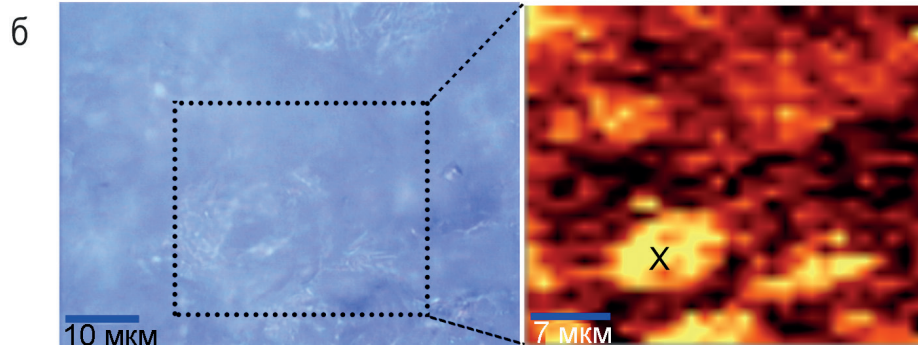


Рис. 3.7. Рамановские спектры порошка олеата натрия и покрытия КП-ОН 01 в области, отмеченной на рис. 3.7(б) символом «X» (а); оптическое изображение и 2D-карта интенсивности распределения ингибитора по поверхности защитного слоя (б)



[414]. Полосы при 1305 см^{-1} и 1460 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ алифатической цепи олеата натрия [365,366]. Пик при 1650 см^{-1} связан с валентным колебанием связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ [366].

На рис. 3.7б представлены оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и соответствующее распределение интенсивности олеата натрия для образца КП-ОН 01. Для построения 2D-карты использован диапазон $2770\text{--}2960\text{ см}^{-1}$, соответствующий пику, ответственным за валентные колебания связи $\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$ олеата натрия. Анализ экспериментальных данных указывает на высокую концентрацию олеата натрия на поверхности защитного слоя. Установлены зоны как с равномерным распределением олеата натрия, так и зоны, содержащие его агломераты, – светлые участки на карте интенсивности. Ингибитор коррозии на поверхности ПЭО-покрытия служит дополнительным барьерным слоем, что должно усилить антикоррозионные свойства образца.

На спектре КР представлены пики при 1072 , 1305 , 1440 , 1680 и 2880 см^{-1} , которые соответствуют олеату натрия. В отличие от аналогичного спектра для бензотриазола, полос, отвечающих за состав ПЭО-слоя, при анализе данных КР (в темной области, соответствующей меньшей концентрации NaOI) не было обнаружено. Это указывает на более высокую сплошность и толщину слоя NaOI в сравнении с пленкой ВТА.

Электрохимические свойства защитных слоев

Предварительная оценка уровня защитных свойств полученных поверхностных слоев проводилась с использованием традиционных электрохимических методов – потенциодинамической поляризации (PDP), электрохимической импедансной спектроскопии (EIS), а также наблюдений динамики изменения электродного потенциала (ОСР) образца во время выдержки его в растворе. Эксперименты проводились с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Электролитом служил раствор NaCl в концентрации 0,9 масс.%, противозлектродом – платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет 0,197 В). Площадь исследуемой поверхности образца составила 1 см^2 . Потенциал свободной коррозии образца E_C устанавливался путем предварительной выдержки образца в растворе электролита в течение 60 мин. Скорость развертки составила 1 мВ/с . Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_C - 0,25\text{ В}$ до $E_C + 0,5\text{ В}$. Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до $0,1\text{ Гц}$ с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность EIS-измерений в растворе хлорида натрия составила 23 ч. PDP-измерения проводились на различных образцах одного типа через 60 мин выдержки и после снятия последнего импедансного спектра (после 23 ч).

Для оценки величин потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C использовался алгоритм Левенберга–Марквардта (уравнение 1.5), как наиболее подходящий для описания электрохимических параметров металлов с оксидным слоем на поверхности (в частности магния и его сплавов) [133,369]. Моделирование процессов переноса заряда на границе раздела электрод/электролит осуществлялось при анализе EIS-спектра путем расчета оптимальных параметров соответствующих эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Олеатсодержащие покрытия

Исследовались образцы с ПЭО-слоем, композиционным полимерсодержащим (КП-П) и ингибиторсодержащими (КП-ОН 005/0,1, КП-ОН 01) покрытиями, а также образцы с четырьмя видами гибридных покрытий (ГП-ОН 005/01-П, ГП-ОН 005/01(П)). На **рис. 3.8** представлены импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса от частоты).

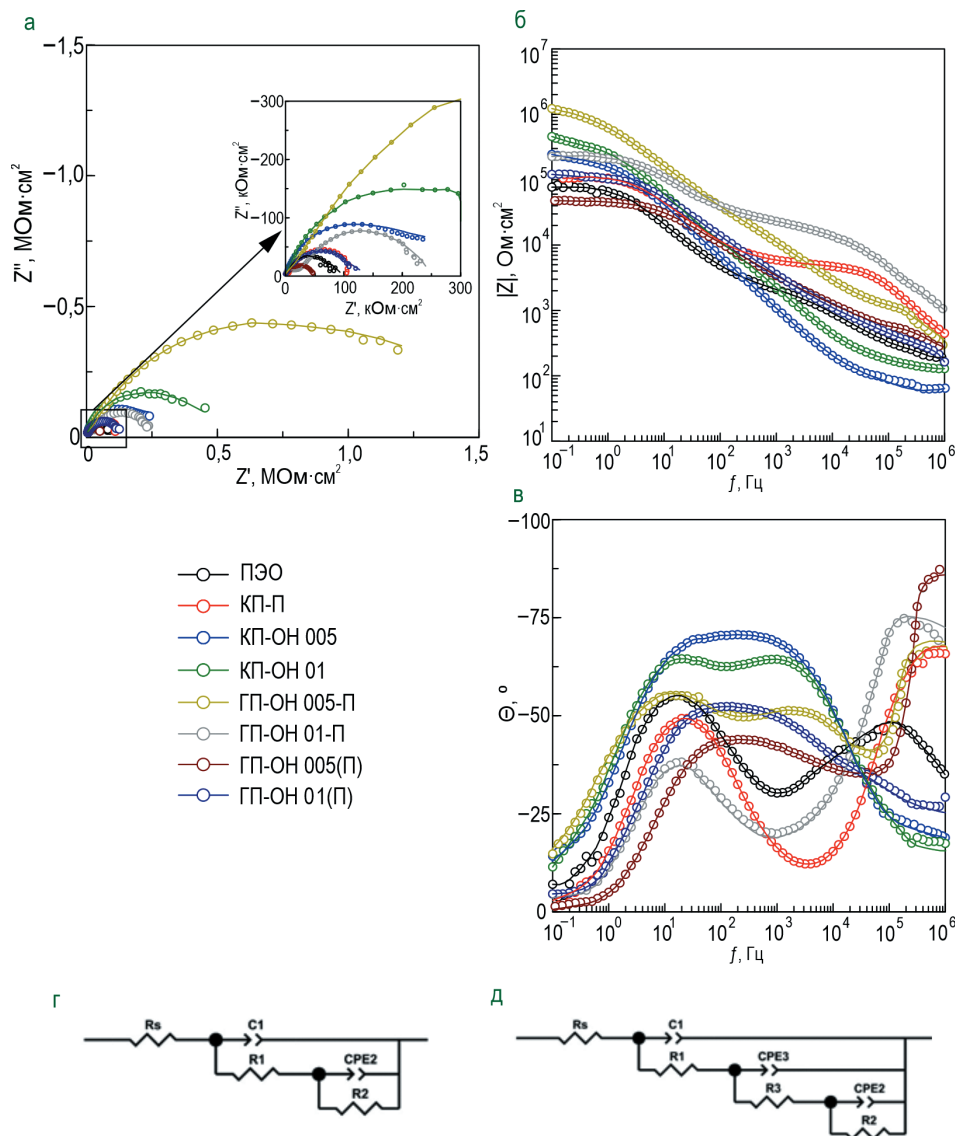


Рис. 3.8. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм (а) Найквиста и (б, в) Боде, после 1 ч выдержки образцов с олеатсодержащими покрытиями на магниевом сплаве МА8 в 0,9% растворе NaCl. (г, д) ЭЭС, используемые для моделирования полученных импедансных спектров

данса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) после 1 ч пребывания в 0,9% растворе NaCl. Также представлены графики изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($f = 0,1$ Гц), в течение выдержки образца в растворе NaCl (рис. 3.9). Диаграммы зависимости фазового угла от частоты для всех образцов, кроме ГП-ОН 01(П), характеризуются наличием двух выраженных временных констант. В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 3.8г; табл. 3.2). Использование элемента CPE (элемент постоянного сдвига фазы) вместо элемента C (идеальная емкость) обусловлено неоднородностью исследуемых покрытий. Сочетание структурных элементов цепочки R_1-CPE_1 характеризует резистивную составляющую (R_1) пористой части ПЭО-слоя, обработанного ингибитором коррозии NaOl в различных концентрациях (КП-ОН 005, КП-ОН 01) и полимерной компонентой (КП-П, ГП-ОН 005-П, ГП-ОН 01-П) или ингибитор-полимерным раствором (ГП-ОН 005(П)), а также емкостную составляющую (CPE_1), отвечающую за толщину всего покрытия (включая пористую поверхностную часть). Элементы R_2-CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющие внутреннего подслоя (беспористой части покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

Для образцов с ГП-ОН 01(П) диаграммы зависимости $\theta-f$ имеют три выраженные временные константы. Поэтому использовалась ЭЭС с тремя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 3.8д; табл. 3.3). Объяснить это можно следующим образом. Ввиду ограниченной растворимости олеата натрия в дихлорметане, на поверхности исходных образцов ГП-ОН 005(П) и ГП-ОН 01(П) присутствуют нерастворенные частицы порошка NaOl. Вероятно, при контакте с электролитом при формировании покрытия частицы с поверхности образца переходят в раствор, что способствует изменению морфологии поверхностного слоя. Более того, растворенный

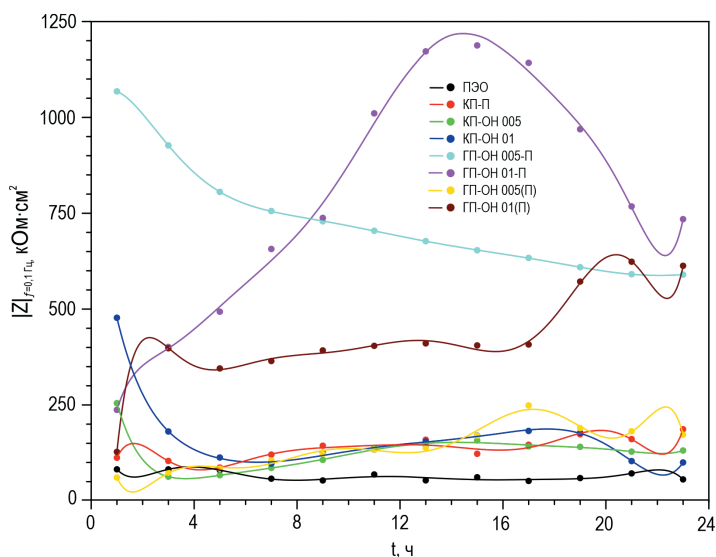


Рис. 3.9. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$), в процессе выдержки образцов с различными типами NaOl-содержащих покрытий в растворе хлорида натрия

Таблица 3.2

Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образца с ПЭО, КП-П и олеатсодержащими покрытиями во время выдержки 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	
ПЭО						
1	8,41·10 ⁻⁷	0,61	2 897	6,46·10 ⁻⁷	0,91	77 559
11	5,78·10 ⁻⁷	0,63	1 670	1,21·10 ⁻⁶	0,83	65 201
23	4,53·10 ⁻⁷	0,54	1 869	2,23·10 ⁻⁶	0,95	60 522
КП-П						
1	4,41·10 ⁻⁹	0,84	5 229	7,68·10 ⁻⁷	0,78	112 710
11	5,25·10 ⁻⁹	0,82	9 178	9,34·10 ⁻⁷	0,75	112 040
23	6,37·10 ⁻⁹	0,80	11 011	1,39·10 ⁻⁶	0,63	160 000
КП-ОН 005						
1	4,09·10 ⁻⁸	0,85	104	7,53·10 ⁻⁷	0,81	239 180
11	8,81·10 ⁻⁸	0,80	161	1,56·10 ⁻⁶	0,89	129 100
23	1,68·10 ⁻⁸	0,92	154	1,68·10 ⁻⁶	0,87	127 100
КП-ОН 01						
1	3,41·10 ⁻⁷	0,81	19 223	2,53·10 ⁻⁷	0,81	405 580
11	1,35·10 ⁻⁶	0,89	8 326	1,43·10 ⁻⁶	0,35	137 430
23	1,37·10 ⁻⁶	0,89	11 514	5,05·10 ⁻⁶	0,37	93 942
ГП-ОН 005-П						
1	2,20 10 ⁻⁹	0,92	1 436	4,21·10 ⁻⁷	0,62	1 011 000
11	4,23 10 ⁻⁹	0,90	1 442	6,04·10 ⁻⁷	0,73	699 990
23	1,19 10 ⁻⁹	0,99	1 476	6,69·10 ⁻⁷	0,75	565 200
ГП-ОН 01-П						
1	2,71·10 ⁻⁹	0,85	19 098	5,44·10 ⁻⁷	0,65	247 030
11	2,40·10 ⁻⁹	0,86	31 446	5,08·10 ⁻⁷	0,65	1 210 600
23	2,45·10 ⁻⁹	0,85	29 210	5,93·10 ⁻⁷	0,62	761 240
ГП-ОН 005(П)						
1	1,56·10 ⁻⁹	0,99	614	2,00·10 ⁻⁶	0,57	56 211
11	2,44·10 ⁻⁹	0,93	1 706	1,11·10 ⁻⁶	0,62	141 110
23	1,63·10 ⁻⁹	0,95	3 211	1,05·10 ⁻⁶	0,60	165 810

в электролите ингибитор коррозии, предположительно, замедляет процессы протекания электрохимических реакций за счет последующего взаимодействия с поверхностью материала и/или адсорбции в порах покрытия. Набухание полимера в процессе выдержки образца в коррозионной среде могло также привести к частичной деградации верхнего слоя, отслаиванию и возможному запечатыванию пористой части покрытия. Совокупность данных факторов определяет появление третьей временной константы для образца с ГП-ОН 01(П), в отличие от образца с ГП-ОН 005(П), для которого влияние проникающего с поверхности покрытия ингибитора коррозии было незначительным ввиду существенно меньшей его концентрации (и, следовательно, лучшей растворимости в дихлорметане) и формирования более однородного исходного поверхностного слоя. Таким образом, для ГП-ОН 01(П) R_1 – CPE_1 -цепочка описывает сопротивление верхнего слоя

Таблица 3.3

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образца с гибридным олеатсодержащим покрытием ГП-ОН 01(П) во время выдержки в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²	CPE_3		R_3 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2		Q_3 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_3	
1	$8,98 \cdot 10^{-9}$	0,88	312	$4,49 \cdot 10^{-7}$	0,68	124700	$3,79 \cdot 10^{-7}$	0,70	2 929
11	$6,29 \cdot 10^{-8}$	0,72	3187	$3,34 \cdot 10^{-7}$	0,85	406640	$4,79 \cdot 10^{-7}$	0,64	23 487
23	$6,33 \cdot 10^{-8}$	0,71	6155	$3,93 \cdot 10^{-7}$	0,83	692750	$3,63 \cdot 10^{-7}$	0,67	18 121

(учитывая сопротивление электролита в порах), формируемого ингибитором и полимером, осажденным на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя, а также отображает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2 – CPE_2 -цепочкой представлен малопористый подслои ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор-полимерный состав, а R_3 – CPE_3 описывает высокопористую часть ПЭО-слоя, импрегнированную ингибитором и полимером и закрытую верхним полимер-ингибиторным слоем.

Для всех гибридных олеатсодержащих покрытий наблюдается незначительное изменение величин параметров Q (предэкспоненциальный множитель CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \rightarrow 0$) или емкости ($n \rightarrow 1$)) в процессе выдержки образца (табл. 3.2, 3.3). Это свидетельствует о незначительном изменении морфологии, состава и свойств покрытия. Характер изменения значений сопротивления внешнего (R_1) и внутренних (R_2 , R_3) слоев покрытия в процессе выдержки образца в агрессивной разрушающей среде свидетельствует о проявлении покрытиями свойств самозалечивания.

Сравнительная оценка уровня коррозионной стойкости сформированных поверхностных слоев позволяет говорить о положительном влиянии присутствия ингибитора коррозии в составе формируемых покрытий на их защитные свойства. Импрегнирование пор ПЭО-покрытия олеатом натрия в концентрациях 0,05 М (КП-ОН 005; $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 242\,810 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и 0,1 М (КП-ОН 01; $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 457\,030 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) (табл. 3.4) способствует повышению модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в, соответственно, 3,2 и 5,9 раза по сравнению со значением данной величины для ПЭО-слоя без ингибитора ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 76\,910 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Тем не менее, непосредственный контакт модифицирующего агента с электролитом способствует преждевременному высвобождению ингибитора из пор оксидного слоя и, следовательно, снижению барьерных свойств ингибиторсодержащего покрытия. Это приведет к раннему снижению уровня коррозионной стойкости имплантата и, вероятно, частичной потере его механической целостности. Данные процессы могут негативно сказаться на протекании остеосинтеза. Это объясняет необходимость запечатывания нано- и микроконтейнеров с ингибитором биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном. В результате обработки покрытия КП-ОН 005 поликапролактоном (ГП-ОН 005-П) было зафиксировано существенное повышение уровня коррозионной защиты (рис. 3.8, 3.9; табл. 3.2, 3.3). Величина $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для данных поверхностных слоев составила $1\,024\,800 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что в 9,7 раза больше величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте для КП-П ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 105\,880 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, табл. 3.4).

Таблица 3.4

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров через 1 ч (верхняя строка) и после 23 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

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	ЭИ, %
ПЭО	220,70 —	218,18 —	$2,40 \cdot 10^{-6}$ —	-1,50 —	$1,99 \cdot 10^4$ —	76 910 60 522	—
КП-П	286,36 346,87	270,80 237,49	$7,55 \cdot 10^{-7}$ $4,63 \cdot 10^{-7}$	-1,46 -1,46	$7,76 \cdot 10^4$ $1,32 \cdot 10^5$	105 880 177 130	—
КП-ОН 005	238,73 286,61	141,02 143,80	$3,45 \cdot 10^{-7}$ $7,34 \cdot 10^{-8}$	-1,33 -1,37	$1,12 \cdot 10^5$ $5,67 \cdot 10^5$	242 810 124 060	85,6 —
КП-ОН 01	105,31 159,10	205,36 93,61	$5,39 \cdot 10^{-8}$ $4,26 \cdot 10^{-8}$	-1,32 -1,38	$1,55 \cdot 10^6$ $6,02 \cdot 10^5$	457 030 93 942	97,8 —
ГП-ОН 005-П	379,11 139,35	160,13 76,63	$6,11 \cdot 10^{-8}$ $1,99 \cdot 10^{-8}$	-1,44 -1,47	$8,01 \cdot 10^5$ $1,08 \cdot 10^6$	1 024 800 565 150	91,0 95,7
ГП-ОН 01-П	181,39 447,19	115,64 378,21	$1,71 \cdot 10^{-8}$ $2,98 \cdot 10^{-9}$	-1,28 -1,07	$1,80 \cdot 10^6$ $2,99 \cdot 10^7$	225 960 764 370	97,7 99,4
ГП-ОН 005(П)	151,41 141,31	171,59 99,05	$2,23 \cdot 10^{-7}$ $6,43 \cdot 10^{-9}$	-1,51 -1,29	$1,57 \cdot 10^5$ $3,94 \cdot 10^6$	56 227 163 770	70,4 98,6
ГП-ОН 01(П)	108,59 103,36	105,48 101,91	$1,38 \cdot 10^{-8}$ $6,23 \cdot 10^{-9}$	-1,34 -1,29	$1,68 \cdot 10^6$ $3,58 \cdot 10^6$	124 470 620 100	98,2 98,7

Наилучшей стойкостью среди олеатсодержащих покрытий характеризуется покрытие ГП-ОН 01-П (рис. 3.8, 3.9; табл. 3.2, 3.3). Наибольшая зафиксированная величина $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для данного типа покрытий составляет 1 140 200 Ом·см² (15 ч выдержки в растворе NaCl, рис. 3.9), что более чем в 9 раз превышает значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца с КП-П (115 870 Ом·см²). Покрытие ГП-ОН 01-П характеризуется также наибольшим значением поляризационного сопротивления после долговременной выдержки в агрессивной среде ($R_p = 2,99 \cdot 10^7$ Ом·см²) (табл. 3.4).

На рис. 3.10 представлено изменение рассчитанного полного (поляризационного) сопротивления ($R_1 + R_2 + R_3$) для исследуемых образцов. Данные, полученные в результате моделирования импедансных спектров, записанных при выдержке образцов в течение 23 ч выдержки в растворе NaCl, показывают, что защитные свойства образца с ПЭО-слоем со временем снизились из-за частичной деградации пористого покрытия. Незначительное увеличение общего сопротивления для образца КП-П можно объяснить набуханием полимерной компоненты в сформированном поверхностном слое. Однако антикоррозионные свойства полимерсодержащего композиционного покрытия не являются достаточными для обеспечения долговременной защиты материала от коррозии.

Образцы с композиционными покрытиями, содержащими ингибитор (КП-ОН 005, КП-ОН 01), в первый час эксперимента показали более высокий уровень защиты от коррозии, чем ПЭО и КП-П. Это можно объяснить проявлением эффекта активной антикоррозионной защиты при непосредственном контакте образца с агрессивной средой.

Результаты, полученные для гибридных покрытий, сформированных одностадийной обработкой образца с ПЭО-слоем в растворе ингибитора и полимера в дихлорме-

тане, свидетельствуют о меньшей эффективности ингибитора по сравнению с покрытиями, полученными посредством двухэтапного процесса. Следовательно, пропитка ПЭО-покрытия ингибитором с последующей полимерной обработкой обеспечивает более высокую антикоррозионную защиту, чем формирование на нем ПКЛ-слоя, содержащего ингибитор.

Гибридное покрытие с двухстадийной обработкой (ГП-ОН 005-П) характеризуется высокими защитными свойствами на ранней стадии его выдержки в электролите (1 ч, рис. 3.8–3.10). Это связано с высвобождением ингибитора коррозии из сформированных микроконтейнеров и проявлением свойств самовосстановления. Однако изменения значений полного сопротивления и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в течение 23 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl говорят о происходящем со временем значительном снижении коррозионной стойкости образца ГП-ОН 005-П, что обусловлено недостаточной концентрацией ингибитора в данной системе. Низкая концентрация ингибитора в порах ПЭО-покрытия может быть также связана с его частичным выходом в раствор при формировании полимерного слоя.

Динамика же изменения уровня защитных свойств образца с концентрацией ингибитора 0,1 М при длительном контакте образца с агрессивной средой (рис. 3.8–3.10) свидетельствует о наиболее ярком проявлении свойств самозалечивания среди всех исследуемых покрытий, содержащих NaOI.

Таким образом, данный метод формирования гибридных покрытий в большей степени подходит для защиты биорезорбируемых изделий из магниевых сплавов. На начальном этапе испытаний (через 1 ч выдержки) наблюдается частичная деградация слоя ПКЛ с последующим постепенным высвобождением ингибитора из пор (11 ч выдержки), что приводит к значительному повышению уровня антикоррозионной защиты (рис. 3.10). Согласно данным работы [416], надкостница первоначально формирует и стабилизирует костный дефект через 10 дней после повреждения кости (фаза костеобразования) перед началом заключительной фазы – костного ремоделирования. Соответственно, отложенный эффект повышения уровня коррозионной стойкости барьерного слоя будет способствовать наиболее продолжительному сохранению механической

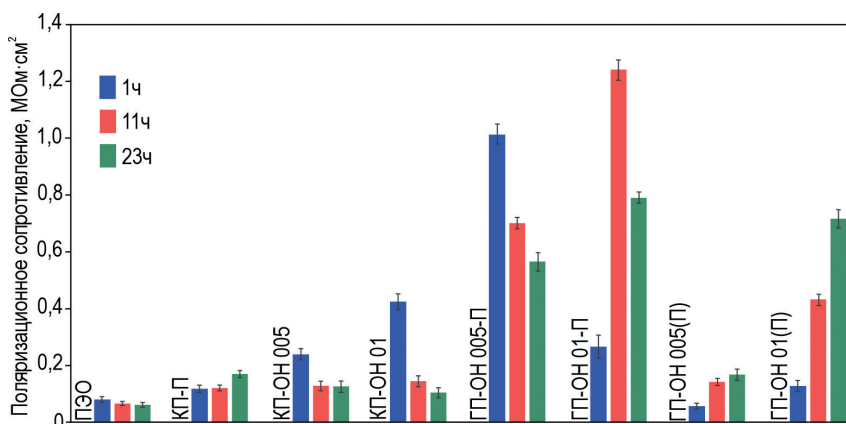


Рис. 3.10. Изменение значений поляризационного сопротивления для образцов с защитными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

целостности имплантата, что позволит минимизировать механические напряжения формируемой ткани на границе с имплантатом [279,417].

Результаты оценки уровня защитных свойств формируемых поверхностных слоев методом потенциодинамической поляризации отражены на **рис. 3.11** и в табл. 3.4. Из сравнительного анализа полученных данных также можно сделать вывод о том, что гибридные ингибиторсодержащие покрытия проявляют наилучшую коррозионную стойкость среди всех исследуемых защитных слоев. Образцы с этими покрытиями ха-

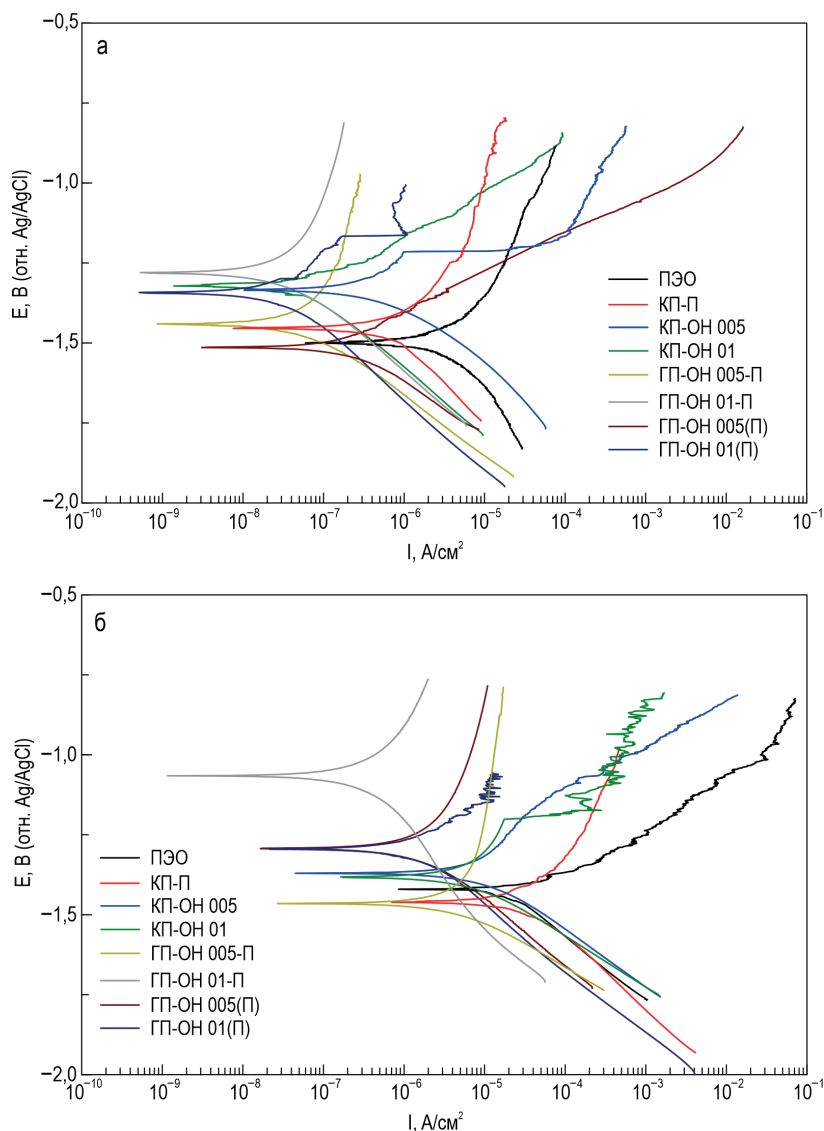


Рис. 3.11. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 23 ч (б) выдержки исследуемых образцов в 0,9% растворе NaCl

рактиковались наименьшей плотностью тока коррозии и самыми высокими значениями модуля импеданса на частоте 0,1 Гц после 1 ч и 23 ч выдержки, а также наибольшей эффективностью ингибитора, которая достигала 99,4 % после 23 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl (табл. 3.4).

Бензотриазолсодержащие покрытия

Эволюция уровня коррозионной стойкости исследуемых образцов с защитными поверхностными слоями в процессе выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия в течение 23 ч показана на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде, а также в динамике изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, во время выдержки образца в исследуемой среде (рис. 3.12, 3.13).

Для композиционных бензотриазолсодержащих покрытий (КП-Б 005/01) диаграммы Боде, отражающие зависимость фазового угла θ от частоты f , характеризуются наличием одной выраженной временной константы. Это свидетельствует о формировании равномерного поверхностного слоя путем заполнения пор базового ПЭО-покрытия ингибитором коррозии. Поэтому моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием ЭЭС с одной R - CPE -цепочкой с параллельным соединением элементов (рис. 3.12г). Следует отметить, что моделирование импедансных спектров с помощью ЭЭС с двумя R - CPE -цепочками приводило к снижению точности проводимых расчетов. Использование элемента постоянного сдвига фаз CPE вместо идеальной емкости C , как и в случае олеатсодержащих покрытий, обусловлено их неоднородностью. Данная конфигурация структурных элементов (R - CPE) характеризует сопротивление (R) покрытия, импрегнированного бензотриазолом, и емкостное поведение (CPE) всего поверхностного слоя.

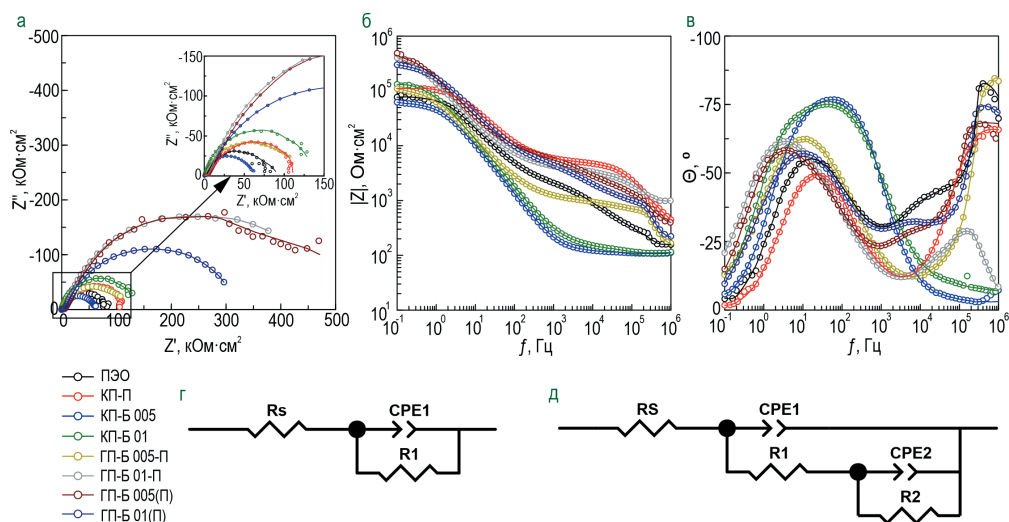


Рис. 3.12. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм (а) Найквиста и (б, в) Боде, после 1 ч выдержки образцов с ВТА-содержащими покрытиями на магниевом сплаве МА8 в 0,9% растворе NaCl. Для сравнения приведены спектры образцов с ПЭО- и КП-П-покрытиями. (г, д) ЭЭС, используемые для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Для гибридных бензотриазолсодержащих покрытий диаграммы зависимости $\theta-f$ отображают наличие двух выраженных временных констант, что обуславливает моделирование импедансных спектров при помощи ЭЭС с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 3.12д). Комбинация структурных элементов цепочки R_1-CPE_1 характеризует резистивную составляющую (R_1) пористой части ПЭО-слоя, обработанного или ингибитором коррозии ВТА в концентрациях 0,05/0,1 и полимерной компонентой (КП-П, ГП-Б 005/01-П), или ингибитор-полимерным раствором (ГП-Б 005/01(П)), а также емкостной характер (CPE_1) всего поверхностного слоя (для всех типов покрытий). Элементы R_2-CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденные на дне пор ингибитор и полимер. Для образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями характерны незначительные изменения значений предэкспоненциального множителя Q и показателя степени n в течение всего времени выдержки образца, что свидетельствует о незначительном изменении морфологии, состава и свойств поверхностных слоев. Гибридные покрытия показывают существенное увеличение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия в результате модификации пор базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии и полимером. Волнообразная динамика изменения данных параметров во времени выдержки образца (поочередное увеличение и снижение) в растворе хлорида натрия свидетельствует о проявлении сформированными покрытиями свойств самозалечивания (табл. 3.5). Начальное общее сопротивление защитного ПЭО-покрытия R_1+R_2 (80 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.2) увеличилось на 47 % после обработки полимером (118 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.2) и на 78 % после обработки ингибитором (142 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.5). Формирование гибридного покрытия обеспечивало увеличение R_1+R_2 в диапазоне 51–642 % (121–594 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.5).

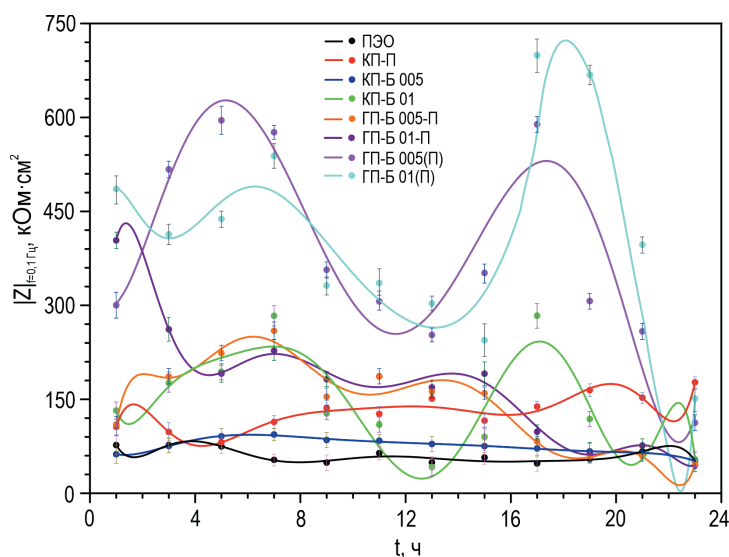


Рис. 3.13. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, во время выдержки образцов с различными типами ВТА-содержащих покрытий в растворе хлорида натрия. Погрешность измеряемых параметров не превышала 10 %.

Таблица 3.5

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными бензотриазолсодержащими 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	
КП-Б 005						
1	2,30·10 ⁻⁶	0,90	59 935			
11	2,26·10 ⁻⁶	0,92	82 164			
23	2,60·10 ⁻⁶	0,93	46 528			
КП-Б 01						
1	2,23·10 ⁻⁶	0,85	142 730			
11	2,26·10 ⁻⁶	0,86	160 080			
23	2,63·10 ⁻⁶	0,86	60 707			
ГП-Б 005-П						
1	2,53·10 ⁻⁹	0,95	964	2,81·10 ⁻⁶	0,78	119 850
11	1,79·10 ⁻⁹	0,97	1 103	3,10·10 ⁻⁶	0,77	199 280
23	1,82·10 ⁻⁹	0,98	834	4,32·10 ⁻⁶	0,72	60 332
ГП-Б 01-П						
1	4,44·10 ⁻⁸	0,72	3 198	1,61·10 ⁻⁶	0,76	534 870
11	1,34·10 ⁻⁷	0,65	3 193	1,75·10 ⁻⁶	0,81	215 100
23	1,40·10 ⁻⁷	0,67	1 900	2,19·10 ⁻⁶	0,78	69 936
ГП-Б 005(П)						
1	3,54·10 ⁻⁸	0,75	4 549	1,39·10 ⁻⁶	0,71	589 900
11	9,09·10 ⁻⁸	0,66	11 180	1,31·10 ⁻⁶	0,71	335 400
23	1,18·10 ⁻⁷	0,65	4 720	1,69·10 ⁻⁶	0,67	129 170
ГП-Б 01(П)						
1	4,37·10 ⁻⁷	0,58	4 559	8,28·10 ⁻⁷	0,75	362 120
11	7,71·10 ⁻⁸	0,66	11 719	9,69·10 ⁻⁷	0,73	584 540
23	1,53·10 ⁻⁸	0,77	9 016	1,64·10 ⁻⁶	0,67	473 270

Сравнительная оценка уровня защитных свойств исследуемых покрытий подтвердила положительное влияние бензотриазола в качестве ингибитора коррозии на устойчивость формируемых слоев к протеканию коррозионных процессов. Величина $|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}}$ для покрытий ГП-Б 01-П ($403\,650\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.6) более чем в 3 раза больше значения данного параметра для КП-П ($105\,880\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, табл. 3.4). Следует отметить, что для ГП-Б 005-П не было зафиксировано интенсивного повышения электрохимической стойкости, что, вероятно, связано с недостаточной концентрацией ингибитора в составе покрытия. Наиболее очевидные свойства самозалечивания и, соответственно, наилучшую коррозионную стойкость ВТА-содержащие образцы, в отличие от олеат-содержащих, проявили при одноступенчатой обработке раствором, содержащим полимер с ингибитором на основе дихлорметана (рис. 3.13). Наибольшее значение $|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}}$ зафиксировано для образца с ГП-Б 01(П) ($699\,190\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ после 17 ч выдержки в растворе NaCl, рис. 3.13), оно в 5 раз превышает величину $|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}}$, измеренную на аналогичном этапе выдержки для образца КП-П ($138\,390\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

Сравнительная оценка результатов электрохимических испытаний методом потенциодинамической поляризации подтвердила эффективность предложенного спосо-

Таблица 3.6

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и после 23 ч выдержки образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями в 0,9% растворе NaCl

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	$\mathcal{E}I$, %
КП-Б 005	263,46	145,81	$5,56 \cdot 10^{-7}$	-1,49	$7,35 \cdot 10^4$	61 301	77
	932,66	137,04	$5,32 \cdot 10^{-7}$	-1,49	$9,93 \cdot 10^4$	51 596	–
КП-Б 01	158,29	97,51	$1,46 \cdot 10^{-7}$	-1,44	$1,79 \cdot 10^5$	132 050	94
	557,88	161,15	$1,30 \cdot 10^{-7}$	-1,38	$4,18 \cdot 10^5$	54 112	–
ГП-Б 005-П	565,54	202,45	$3,58 \cdot 10^{-7}$	-1,45	$1,81 \cdot 10^5$	109 830	52
	479,06	195,30	$1,02 \cdot 10^{-7}$	-1,30	$5,90 \cdot 10^5$	46 714	78
ГП-Б 01-П	484,14	204,88	$1,66 \cdot 10^{-7}$	-1,44	$3,77 \cdot 10^5$	403 650	78
	599,30	199,76	$4,97 \cdot 10^{-8}$	-1,27	$1,29 \cdot 10^6$	45 042	89
ГП-Б 005(П)	384,80	181,46	$1,00 \cdot 10^{-7}$	-1,43	$5,34 \cdot 10^5$	485 760	87
	1026,80	218,04	$5,27 \cdot 10^{-8}$	-1,34	$1,48 \cdot 10^6$	515 040	89
ГП-Б 01(П)	483,89	274,71	$3,43 \cdot 10^{-8}$	-1,22	$2,22 \cdot 10^6$	300 280	95
	452,04	178,09	$3,02 \cdot 10^{-8}$	-1,35	$1,84 \cdot 10^6$	112 470	93

ба формирования ингибиторсодержащих поверхностных слоев (табл. 3.6). Величина плотности тока коррозии I_C гибридных покрытий после 23 ч выдержки образца в 0,9% растворе NaCl незначительно увеличивалась, а в некоторых случаях существенно снижалась. Самый высокий уровень антикоррозионной защиты установлен для образца с покрытием ГП-Б 01(П): $I_C = 3,02 \cdot 10^{-8}$ А·см⁻², $R_p = 1,84 \cdot 10^6$ Ом·см² (после 24 ч выдержки). Данному образцу свойственно наибольшее рассчитанное значение эффективности ингибитора ($\mathcal{E}I$) – 95 %.

Долговременные испытания в растворе Хэнкса

Для моделирования коррозионного поведения образцов с защитными покрытиями в средах, воспроизводящих плазму крови [419], долговременные электрохимические испытания были проведены в растворе Хэнкса (Hank's Balanced Salt Solution, HBSS), который используется в качестве буфера в средах для культивирования клеток млекопитающих. Тесты в HBSS (Gibco, Великобритания, #14025) проводились в течение 7 сут. Запись импедансных спектров первые двое суток осуществлялась каждые 2 ч, далее – каждые 4 ч.

Результаты предварительной оценки уровня электрохимической активности образцов с гибридными олеат натрия и бензотриазол содержащими слоями (ГП-ОН 01-П и ГП-Б 01-П) методом потенциодинамической поляризации представлены на **рис. 3.14** и в **табл. 3.7**. Согласно приведенным данным, эти гибридные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия характеризуются повышенной стойкостью к протеканию коррозионных процессов в физиологическом растворе. Величина плотности токов коррозии I_C для образца с ГП-ОН 01-П после 1 ч выдержки в HBSS составляла $1,29 \cdot 10^{-8}$ А·см⁻², что в 69 раз ниже, чем для образца с ГП-Б 01-П ($I_C = 8,90 \cdot 10^{-7}$ А·см⁻²). На антикоррозион-

ные свойства защитного слоя может влиять толщина поверхностного слоя ингибитора, образованного в процессе формирования гибридного покрытия. В случае импрегнирования покрытия NaOI толщина слоя ингибитора была выше, чем слоя ВТА, вследствие различной растворимости ингибиторов в воде (10 г/л и 100 г/л для бензотриазола и олеата натрия соответственно).

После 7-суточной выдержки образцов в растворе Хэнкса величина I_C для образца с ГП-ОН 01-П повышается незначительно ($5,68 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), а для ГП-Б 01-П даже снижается ($I_C = 3,12 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в сравнении с соответствующими значениями, полученными до выдержки в агрессивной среде (рис. 3.14б; табл. 3.7). Это свидетельствует о проявлении полученными поверхностными слоями свойств самозалечивания. Такие гибридные покрытия обеспечат стабильную и долговременную реализацию механизма активной защиты магниевого сплава МА8 от разрушительного внешнего воздействия.

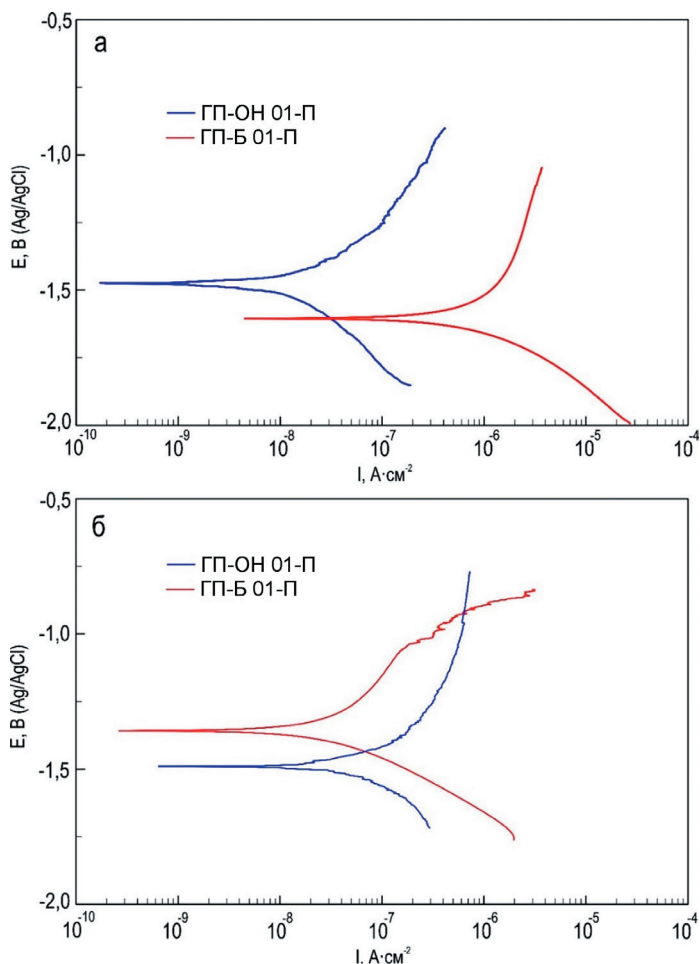


Рис. 3.14. Поляризационные кривые, полученные для образцов с гибридными покрытиями после 1 ч (а) и 7 сут (б) выдержки образцов с различными типами покрытий в растворе Хэнкса

Таблица 3.7

Расчетные параметры поляризационных кривых, полученных для образцов с гибридными покрытиями после 1 ч (верхняя строка) и 7 сут выдержки в растворе HBSS

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_{ц}}$, Ом·см ²
ГП-ОН 01-П	258,36	307,41	$1,29 \cdot 10^{-8}$	-1,49	$4,72 \cdot 10^6$	$9,39 \cdot 10^6$
	276,28	245,43	$5,68 \cdot 10^{-8}$	-1,50	$9,94 \cdot 10^5$	$2,03 \cdot 10^6$
ГП-Б 01-П	664,50	230,31	$8,90 \cdot 10^{-7}$	-1,61	$8,36 \cdot 10^4$	$7,82 \cdot 10^5$
	404,16	187,48	$3,12 \cdot 10^{-8}$	-1,36	$1,78 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^5$

Эволюция значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1\Gamma_{ц}}$, в процессе выдержки образцов в растворе Хэнкса (рис. 3.15) наглядно демонстрирует динамику изменения барьерных свойств покрытий при долговременном контакте со средой, имитирующей плазму крови человека. Исследуемые образцы с защитными покрытиями характеризуются стабильным электрохимическим поведением в рассматриваемой среде. Наибольшая коррозионная стойкость для олеат- и бензотриазолсодержащих гибридных покрытий обеспечивается в течение первых 5 сут выдержки. Дальнейшее экспонирование образцов в растворе сопровождается незначительным снижением и стабилизацией уровня защитных свойств. Эти результаты согласуются с расчетными параметрами ЭЭС, полученными при моделировании импедансных спектров образцов с различными типами покрытий в процессе выдержки в растворе Хэнкса в течение 7 сут (табл. 3.8). Параметры CPE и R изменяются незначительно, подтверждая высокую коррозионную стойкость образцов с гибридными слоями. Результаты эксперимента позволяют предположить, что уровень коррозионной защиты, создаваемый покрытиями ГП-ОН 01-П и ГП-Б 01-П, необходим и достаточен для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в течение начального периода формирования костной ткани – фазы костеобразования [416].

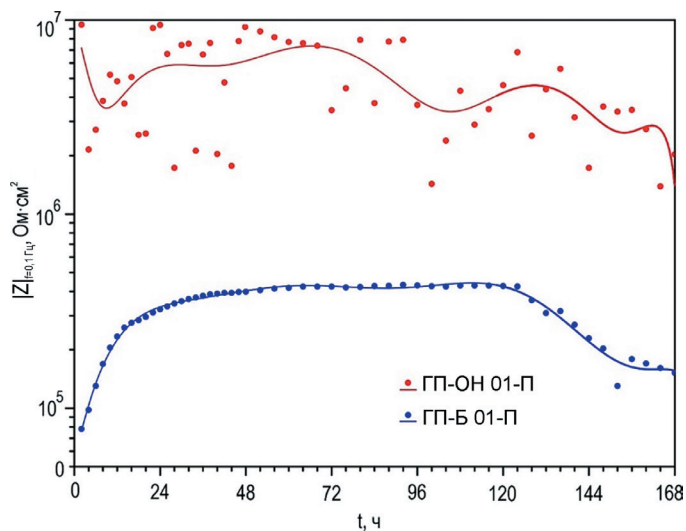


Рис. 3.15. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\Gamma_{ц}}$), во время выдержки образцов с гибридными покрытиями в растворе Хэнкса

Таблица 3.8

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с гибридными покрытиями при выдержке в растворе HBSS в течение 7 сут

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	
ГП-ОН 01-П						
1	$1,41 \cdot 10^{-10}$	0,99	$1,83 \cdot 10^6$	$2,36 \cdot 10^{-9}$	0,50	$6,99 \cdot 10^6$
3	$1,57 \cdot 10^{-10}$	0,97	$1,26 \cdot 10^6$	$3,72 \cdot 10^{-7}$	0,47	$1,33 \cdot 10^6$
11	$1,63 \cdot 10^{-10}$	0,97	$1,98 \cdot 10^6$	$6,75 \cdot 10^{-8}$	0,69	$3,50 \cdot 10^6$
23	$2,88 \cdot 10^{-10}$	0,96	$4,64 \cdot 10^6$	$8,84 \cdot 10^{-8}$	0,43	$4,32 \cdot 10^6$
47	$4,17 \cdot 10^{-10}$	0,92	$5,75 \cdot 10^6$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	0,46	$5,21 \cdot 10^6$
71	$4,03 \cdot 10^{-10}$	0,92	$2,68 \cdot 10^6$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	0,59	$2,33 \cdot 10^6$
119	$3,83 \cdot 10^{-10}$	0,92	$2,32 \cdot 10^6$	$2,56 \cdot 10^{-7}$	0,58	$3,80 \cdot 10^6$
167	$2,50 \cdot 10^{-10}$	0,95	$1,26 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,30	$1,34 \cdot 10^6$
ГП-Б 01-П						
1	$1,59 \cdot 10^{-8}$	0,71	29 412	$6,28 \cdot 10^{-6}$	0,52	70 115
3	$2,51 \cdot 10^{-9}$	0,87	13 005	$4,05 \cdot 10^{-6}$	0,61	105 320
11	$8,27 \cdot 10^{-9}$	0,86	8 337	$4,11 \cdot 10^{-6}$	0,71	335 460
23	$3,07 \cdot 10^{-8}$	0,75	9 155	$3,97 \cdot 10^{-6}$	0,77	370 850
47	$2,47 \cdot 10^{-7}$	0,58	13 200	$2,83 \cdot 10^{-6}$	0,91	456 370
71	$2,32 \cdot 10^{-7}$	0,58	12 700	$3,42 \cdot 10^{-6}$	0,81	402 100
119	$2,67 \cdot 10^{-7}$	0,58	12 937	$2,79 \cdot 10^{-6}$	0,91	422 900
167	$2,25 \cdot 10^{-8}$	0,77	9 560	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,75	244 630

Сформированный на поверхности слой, содержащий олеат натрия/бензотриазол, обладает высокими барьерными свойствами и снижает проникновение агрессивной среды. В результате частичной деградации верхнего полимерного слоя адсорбированный ингибитор уменьшает скорость коррозии материала, обеспечивая более медленное формирование слоя продуктов коррозии. Данный эффект способствует повышению коррозионной стойкости материала в сравнении с системами покрытий без ингибитора коррозии, в которых образование поверхностной (коррозионной) пленки происходит более интенсивно.

Скорость коррозионной деградации

Волюмометрия и гравиметрия. Для установления скорости коррозионной деградации образцов с защитными покрытиями использовались гравиметрический и волюмометрический методы, основанные на определении скорости потери массы материала и объема выделившегося водорода на единицу площади образца соответственно, при выдержке в растворе Хэнкса (HBSS) в течение 7 сут.

Потерю массы материала в результате коррозии определяли после удаления продуктов коррозии посредством промывания образцов в течение 15 мин в деионизированной воде в ультразвуковой ванне. Образцы после промывки взвешивали на аналитических весах AUW120D (Shimadzu, Киото, Япония).

Для волюмометрических испытаний использовали эвдиометр (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия), который исключает контакт исследуемого раствора с воздушной атмосферой.

Для выдержки в коррозионной среде одновременно были использованы четыре образца сплава с одинаковым типом защитного покрытия. Размер образцов составлял $15 \times 20 \times 1,5$ мм, общая площадь поверхности 28 см^2 (площадь каждого образца 7 см^2). Эксперимент выполняли при комнатной температуре [418]. Объем раствора был равен 300 мл. Все эксперименты проведены трижды для оценки достоверности информации. Раствор перемешивался при постоянной скорости (350 ± 100) об/мин. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %. В конце испытаний образцы извлекали из раствора, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Данные волюмометрических измерений скорости коррозии показали высокие защитные свойства покрытий, сформированных на базе метода ПЭО (рис. 3.16). Максимальное количество нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (V_{H_2}) было зарегистрировано для сплава с базовым ПЭО-покрытием – 480 мкл/см^2 . Остальные образцы, с композиционными и гибридными защитными слоями, демонстрировали меньшую скорость коррозионной деградации. Это свидетельствует о положительном влиянии модификации поверхности ингибиторами коррозии и полимерными материалами. Результаты волюмометрии и электрохимической импедансной спектроскопии, полученные при исследовании образцов в HBSS и 0,9% растворе NaCl соответственно, оказались сопоставимы. Наилучшими защит-

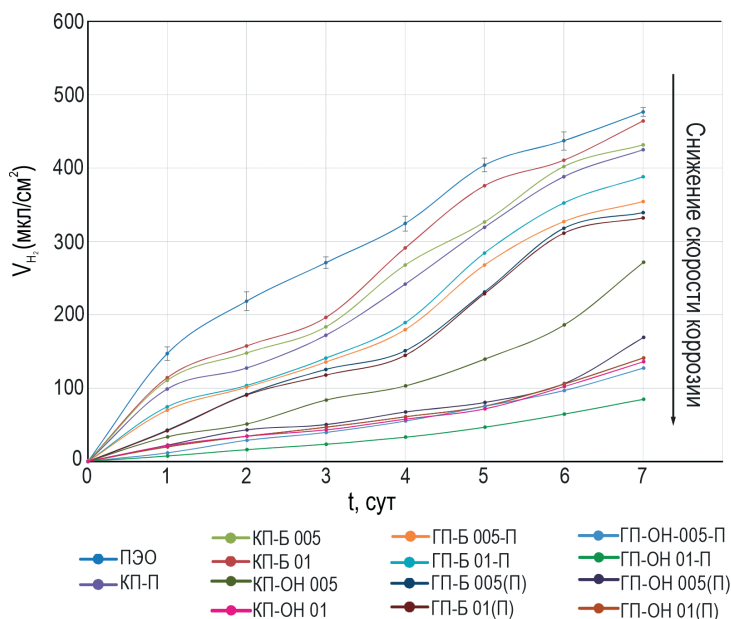


Рис. 3.16. Изменение во времени объема выделившегося водорода (V_{H_2}) для магниевого сплава МА8 с защитными слоями в течение 7 сут выдержки в растворе Хэнкса

ными свойствами обладает гибридное покрытие, импрегнированное олеатом натрия (0,1 М) и раствором поликапролактона в две стадии. Суммарный объем V_{H_2} для образца ГП-ОН 01-П составил 85 мкл/см² (в 6,6 раза меньше значений для базового ПЭО). Несмотря на различную динамику выделения водорода во время выдержки, значения V_{H_2} довольно близки для всех образцов с защитными покрытиями. Это является следствием низкой скорости деградации материала с антикоррозионным покрытием.

По итогам проведения гравиметрических испытаний была оценена скорость коррозии образцов (мг·см⁻²·день⁻¹) путем пересчета потери их массы на площадь поверхности с учетом времени выдержки в растворе Хэнкса (табл. 3.9). Было установлено, что образцы с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями проявляют повышенную стойкость к протеканию коррозионных процессов при долговременной (7 сут) выдержке в коррозионной среде. Наиболее низкая скорость коррозионной деградации характеризует образцы с ГП-ОН 01-П ($0,013 \pm 0,003$ мг·см⁻²·день⁻¹) – в 3,1 раза меньше потери массы образцов с ПЭО-покрытием ($0,041 \pm 0,004$ мг·см⁻²·день⁻¹).

Таблица 3.9

Результаты гравиметрических испытаний исследуемых образцов с покрытиями в растворе Хэнкса в течение 7 сут

Образец с покрытием	Потеря (–) / прирост массы, мг·см ⁻² ·день ⁻¹
ПЭО	$-0,041 \pm 0,004$
КП-П	$0,019 \pm 0,002$
КП-Б 005	$-0,028 \pm 0,005$
КП-Б 01	$-0,029 \pm 0,008$
ГП-Б 005-П	$0,007 \pm 0,003$
ГП-Б 01-П	$0,004 \pm 0,002$
ГП-Б 005(П)	$-0,049 \pm 0,005$
ГП-Б 01(П)	$-0,029 \pm 0,006$
КП-ОН 005	$-0,113 \pm 0,012$
КП-ОН 01	$-0,064 \pm 0,038$
ГП-ОН 005-П	$-0,058 \pm 0,008$
ГП-ОН 01-П	$-0,013 \pm 0,003$
ГП-ОН 005(П)	$-0,038 \pm 0,013$
ГП-ОН 01(П)	$-0,073 \pm 0,021$

Эти данные согласуются с результатами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, полученными при выдержке в 0,9% растворе хлорида натрия. Стоит отметить, что для образцов с КП-П и ГП-Б 005/01-П наблюдается незначительный прирост массы в результате длительной выдержки в среде HBSS. Вероятно, это обусловлено частичной деградацией полимерной компоненты в процессе взаимодействия с коррозионной средой и дальнейшим заполнением образованных питтингов продуктами коррозии. Из того, что при проведении испытаний методами EIS и PDP уровень электрохимической стойкости образцов с покрытиями

ГП-Б 005/01-П оказался ниже, чем образцов с ГП-Б 005/01(П), можно сделать вывод, что продолжительности и эффективности самозалечивания гибридных бензотриазолсодержащих покрытий, полученных двухэтапным нанесением, недостаточно для обеспечения долговременной активной защиты магния и его сплавов от коррозии.

Оценка степени диффузии ингибитора в коррозионную среду. Степень диффузии ингибитора из состава композиционного и гибридного защитного слоя оценивали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Были исследованы образцы с композиционным покрытием (КП-ОН 01, КП-Б 01) и с гибридным (ГП-ОН 01-П, ГП-Б 01-П). По пять образцов каждого типа (размер одного образца $15 \times 20 \times 1,5$ мм) выдерживали в 300 мл 0,9% раствора NaCl в течение 21 сут. Каждые 24 ч отбирали по 3 мл для оценки концентрации ингибитора, вышедшего в раствор в процессе выдержки образцов. Анализ методом ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A с УФ-детектором SPD-20A (длина волны детектора составила 210 и 275 нм для образцов, импрегнированных олеатом натрия, и 200 и 210 нм – для образцов, содержащих бензотриазол) и низкотемпературным лазерным светорассеивающим детектором ELSD-LT II.

Разделение пробы проводили на колонке Agilent Eclipse XDB-C18 ($4,6 \times 150$ мм $\times$ 5 мкм). Температура колонки составила 40 °С. Для олеатсодержащих образцов использовался элюент метанол/вода 50:50, для образцов, импрегнированных бензотриазолом, – метанол/0,03 М уксусная кислота (рН 2,9) 95:5. Скорость подвижной фазы составляла 1 мл/мин.

Изменение степени диффузии ингибитора в коррозионную среду после запечатывания пор покрытия поликапролактоном представлено на **рис. 3.17**. Анализ экспериментальных данных указывает на резкий выход бензотриазола в раствор в первые сутки выдержки. При увеличении времени эксперимента концентрация диффундировавшего ингибитора практически не изменяется. Небольшое уменьшение концентрации может быть вызвано подавлением процесса коррозии при взаимодействии бензотриазола, вышедшего в раствор, с поверхностью сплава магния в результате частичной деградации защитного слоя. Следует отметить, что концентрация бензотриазола, выделившегося в первые сутки пребывания образцов в коррозионной среде, не превышала 5 мкмоль/л, что составляет около 6 мг/л. Следовательно, данная доза не была токсичной для организма человека (поскольку медианная смертельная доза $LD_{50} = 965$ мг/кг [106]).

После обработки образца поликапролактоном концентрация ингибитора, диффундировавшего в раствор за первые сутки выдержки образцов, снизилась двукратно. Тенденция изменения содержания ингибитора в растворе аналогична представленной для образца с композиционным покрытием. Тем не менее общее количество бензотриазола, вышедшего в раствор, оставалось для образца с гибридным покрытием меньше, чем для образца с композиционным, в течение всего периода проведения эксперимента (21 сут).

Толщина покрытий изменилась после 21 сут выдержки образцов в растворе NaCl. Для покрытий КП-Б 01 и ГП-Б 01-П она уменьшилась до 23–26 и 29–35 % соответственно (**табл. 3.10**). Несмотря на большее уменьшение толщины для ГП-Б 01-П по сравнению с КП-Б 01, гибридный слой по-прежнему толще исходного бесполимерного композиционного покрытия, следовательно, ПКЛ с поверхности образца не полностью растворился.

Приведенные данные свидетельствуют о положительном влиянии полимера на снижение неконтролируемого выхода из состава покрытия ингибитора, не связанного с про-

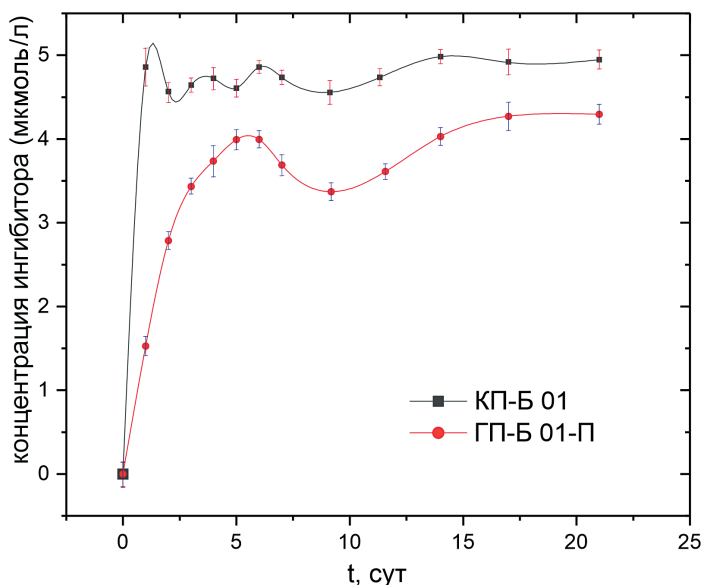


Рис. 3.17. Изменение концентрации ингибитора, вышедшего в раствор, при выдержке покрытий в 0,9% растворе NaCl в течение 21 сут

Таблица 3.10

Толщина защитных бензотриазолсодержащих покрытий, рассчитанная до и после выдержки образцов в 0,9% NaCl в течение 21 сут

Тип покрытия	Толщина, мкм
КП-Б 01 до выдержки	38,8 ± 2,3
после выдержки	
1	28,6 ± 2,1
2	29,1 ± 3,2
3	30,0 ± 2,7
4	29,3 ± 3,1
5	29,7 ± 3,2
ГП-Б 01-П до выдержки	69,9 ± 4,7
после выдержки	
1	49,6 ± 4,7
2	45,1 ± 4,7
3	46,3 ± 5,5
4	45,4 ± 2,5
5	45,7 ± 2,6

Примечание. Цифрами 1–5 обозначен номер образца.

цессом коррозии. Этот результат подтверждает эффективность предложенного метода модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов и может быть взят за основу при рассмотрении дозированной подачи лекарственных средств в процессе пребывания имплантата с гибридным покрытием в организме человека.

Для образца с композиционным покрытием, содержащим олеат натрия, диффузия ингибитора была зафиксирована только на 14 день выдержки. Максимальная концентрация олеата натрия в растворе составила менее 0,00005 М. При выдержке образца с гибридным покрытием выход ингибитора методом ВЭЖХ не был подтвержден, что связано с низкой концентрацией ингибитора в растворе – меньшей, чем величина предела обнаружения этого вещества. Полученные результаты указывают на эффективную защиту ингибиторсодержащего покрытия поликапролактоном.

Смачиваемость поверхности защитных слоев

Изменение смачиваемости поверхности после формирования ПЭО-слоя, композиционного и гибридного покрытия изучали методом сидячей капли на приборе DSA100 (Krüss, Германия) при комнатной температуре. Объем капли дистиллированной воды составлял 5 мкл. Исследование проведено на образцах с композиционным и гибридным покрытиями, содержащими ингибитор коррозии. В качестве примера выбран бензотриазол в концентрации 0,1 М, поскольку он придает покрытиям более высокие защитные свойства в сравнении с ВТА в концентрации 0,05 М.

Анализ полученных результатов свидетельствует об уменьшении значений краевого угла смачивания (КУ) после ПЭО-обработки (КУ составил $96,9 \pm 6,2^\circ$ и $69,1 \pm 1,7^\circ$ для образца без покрытия и образца с ПЭО-слоем соответственно) за счет образования неоднородной пористой поверхностной структуры. Обработка ингибитором коррозии не оказала существенного влияния на смачиваемость поверхностного слоя (КУ соста-

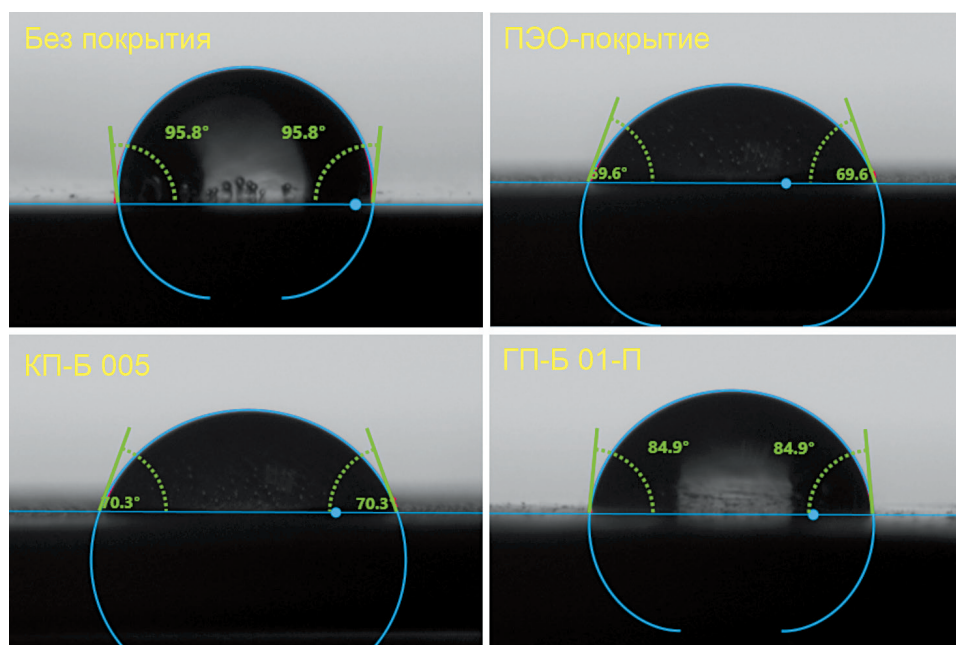


Рис. 3.18. Значения краевого угла смачивания и изображения капель на поверхности образца магниевого сплава без покрытия, образца с ПЭО-слоем, с композиционным и гибридным покрытиями

Таблица 3.11

Данные о смачиваемости образцов

Тип образца	Контактный угол, °
Без покрытия	$96,9 \pm 6,2$
ПЭО	$69,1 \pm 1,7$
КП-Б 01	$70,9 \pm 2,4$
ГП-Б 01-П	$85,0 \pm 2,0$

вил $70,9 \pm 2,4^\circ$). После формирования гибридного покрытия на поверхности магниевого сплава значение КУ повысилось до $85,0 \pm 2,0^\circ$ за счет гидрофобной природы полимера. Однако образовавшийся поверхностный слой по-прежнему остается гидрофильным. Эти данные обобщены на **рис. 3.18** и в **табл. 3.11**.

3.1.2 Биосовместимые покрытия на поверхности АТМg

Электрохимические свойства покрытий

На **рис. 3.19** представлены СЭМ-изображения микроструктуры образца магния, полученного методом лазерной порошковой наплавки, а также поперечного шлифа ПЭО-покрытия, сформированного на данном образце. Следует отметить, что микроструктура АТМg представлена зернами магния с четко определяемыми зонами сплавления материала. Данные участки могут стать очагами инициации коррозионного разрушения образца при выдержке его в агрессивной среде. Однако внешний вид ПЭО-слоя, сформированного на поверхности АТМg, аналогичен тому, который был получен на деформируемом магниевом сплаве МА8 (**рис. 3.19 б, в**).

Уровень коррозионной защиты покрытий, сформированных на поверхности магния, полученного по аддитивной технологии, был определен посредством анализа импедансных спектров, изображенных в виде диаграмм Найквиста и Боде (**рис. 3.20, 3.21**). Диаграммы зависимости фазового угла от частоты для всех типов исследуемых покрытий характеризуются наличием двух выраженных временных констант. Это обуславливает моделирование импедансных спектров с использованием эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (**рис. 3.12д; табл. 3.12**). Параметры защитного слоя, определяемые элементами

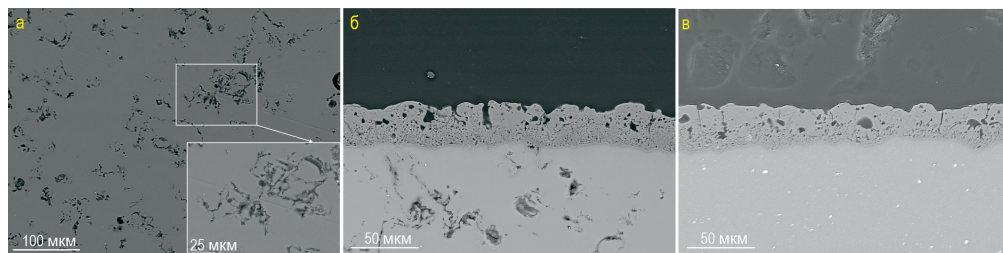


Рис. 3.19. СЭМ-изображения микроструктуры образца магния, полученного по аддитивной технологии (а), и ПЭО-покрытия, сформированного на АТМg (б) и на деформируемом магниевом сплаве МА8 (в)

Таблица 3.12

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов АТМg с защитными 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	
АТМg+ПЭО						
1	2,50·10 ⁻⁶	0,49	252	9,58·10 ⁻⁵	0,47	795
3	1,20·10 ⁻⁶	0,52	179	9,47·10 ⁻⁵	0,69	290
5	1,08·10 ⁻⁶	0,50	129	9,47·10 ⁻⁴	0,82	141
АТМg+КП-ОН						
1	1,89·10 ⁻⁸	0,87	124	2,13·10 ⁻⁵	0,51	2 226
3	6,10·10 ⁻⁹	0,95	158	1,65·10 ⁻⁴	0,53	412
5	3,67·10 ⁻⁹	0,99	102	1,28·10 ⁻⁴	0,79	129
АТМg+ГП-ОН						
1	5,48·10 ⁻¹⁰	0,93	8 549	7,14·10 ⁻⁶	0,21	63 813
11	4,30·10 ⁻¹⁰	0,95	13 139	1,62·10 ⁻⁵	0,29	24 732
23	1,04·10 ⁻⁹	0,91	1 763	4,47·10 ⁻⁵	0,57	1 345
АТМg+КП-Б						
1	7,98·10 ⁻⁹	0,95	68	4,06·10 ⁻⁵	0,72	410
3	7,63·10 ⁻⁹	0,95	64	1,72·10 ⁻⁴	0,58	204
5	7,19·10 ⁻⁹	0,96	58	4,52·10 ⁻⁴	0,49	131
АТМg+ГП-Б						
1	5,95·10 ⁻⁸	0,62	9 588	7,45·10 ⁻⁶	0,48	27 455
11	8,25·10 ⁻¹⁰	0,99	1 007	2,86·10 ⁻⁴	0,36	1 175
23	1,41·10 ⁻⁹	0,99	258	2,37·10 ⁻³	0,28	299

R и CPE , соответствуют характеристикам покрытий, сформированных на сплаве магния МА8 в представленных выше режимах. Изменение расчетных параметров эквивалентных электрических схем в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl для образцов АТМg с ПЭО-покрытием (АТМg+ПЭО), а также с композиционными и гибридными олеат (АТМg+КП-ОН и АТМg+ГП-ОН)- и бензотриазолсодержащими (АТМg+КП-Б и АТМg+ГП-Б) покрытиями представлено в табл. 3.12. Защитные покрытия были получены по представленной выше методике. Композиционные покрытия АТМg+КП-ОН/Б представляют собой ПЭО-слой на АТМg, обработанный водным раствором олеата натрия / бензотриазола (0,1 М). Гибридные покрытия АТМg+ГП-ОН/Б-П включают в себя ПЭО-слой на АТМg, обработанный водным раствором олеата натрия / бензотриазол (0,1 М) и затем поликапролактоном (60 г/л) из раствора на основе дихлорметана.

Значение модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1 \Gamma \text{ц}}$), измеренного на низкой частоте, для образца с покрытием АТМg+КП-ОН характеризуется более чем двукратным увеличением (2249 Ом·см²) в сравнении с образцом АТМg+ПЭО (940 Ом·см²) (рис. 3.22). Сравнительный анализ расчетных данных, полученных при моделировании поляризационных кривых (рис. 3.23; табл. 3.13), выявил положительное влияние ингибитора коррозии олеата натрия на коррозионную стойкость АТМg. Плотность токов коррозии для образца с АТМg+КП-ОН ($I_C = 3,91 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в 2,9 раза ниже ее величины для ПЭО-образца

($1,14 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Антикоррозионные свойства образца с АТМg+КП-ОН сохраняются даже после 24 ч выдержки в хлоридсодержащей среде ($I_C = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), в отличие от образца АТМg+ПЭО, механическая целостность которого в процессе выдержки в NaCl была нарушена (рис. 3.22а). Вероятно, это связано с тем, что, из-за особенности метода формирования образца, структура металлической подложки отличается неоднородностью, как и сформированный на ее поверхности гетерооксидный слой (рис. 3.19). Обработка АТ-магния методом ПЭО способствует снижению площади удельной поверхности материала, находящегося в контакте с агрессивной средой, однако гетерогенность микроструктуры материала подложки и сложная морфология покрытия приводят к образованию большого количества центров инициации и развития коррозионных процессов. Следует отметить, что рассчитать параметры ЭЭС для образцов с АТМg+ПЭО и АТМg+КП-ОН после 5 ч выдержки было невозможно ввиду существенного уменьшения коррозионной стойкости образцов и низкого качества полученных спектров. Тем не менее после длительной выдержки и поляризации образца с АТМg+КП-ОН не наблюдалось нарушения механической целостности (рис. 3.22а). Результат свидетельствует о положительном влиянии модификации базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии.

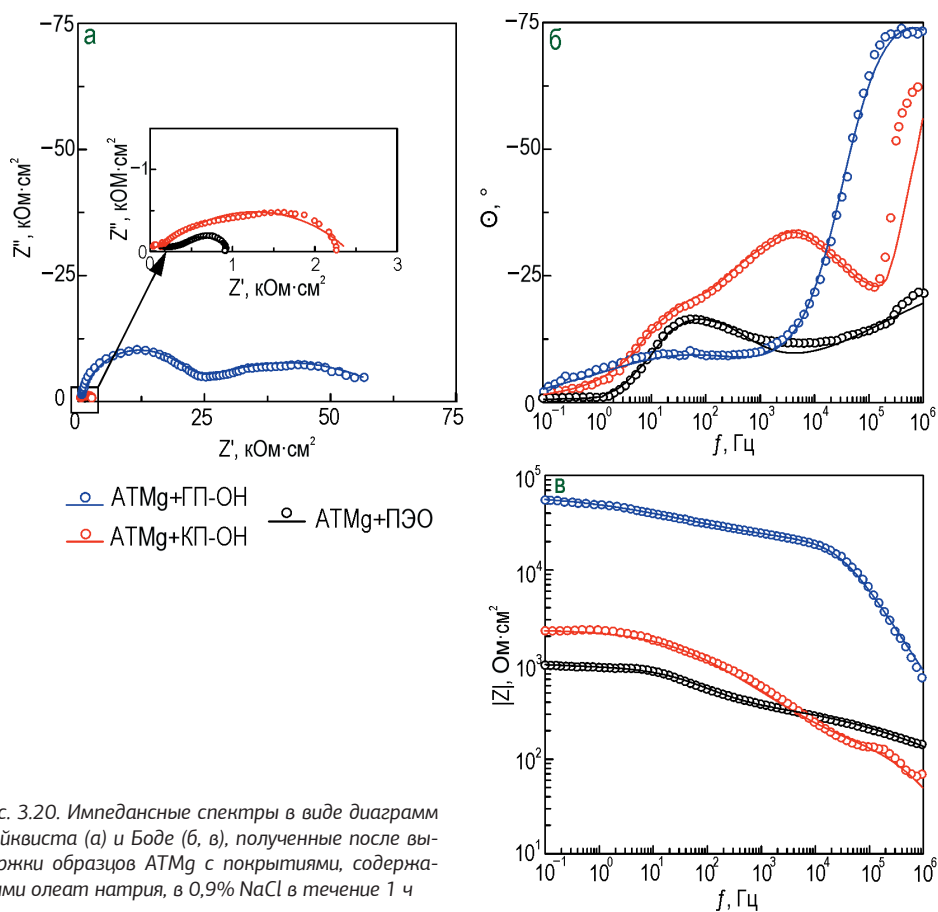


Рис. 3.20. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные после выдержки образцов АТМg с покрытиями, содержащими олеат натрия, в 0,9% NaCl в течение 1 ч

Наилучшей стойкостью к протеканию коррозионных процессов характеризуется образец с АТМg+ГП-ОН. Для данного покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем модуль импеданса $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ увеличился более чем в 60 раз (55 630 и 940 Ом·см² соответственно), а плотность тока коррозии снизилась более чем на 3 порядка величины ($3,71 \cdot 10^{-8}$ и $1,14 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻²) (рис. 3.23; табл. 3.13). Параметры Q и n в процессе выдержки образца АТМg+ГП-ОН изменились незначительно, что указывает на незначительное изменение морфологии, состава и свойств покрытия. Импрегнирование пор базового ПЭО-слоя, сформированного на АТМg, ингибитором коррозии и полимером способствует также существенному увеличению сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия. В процессе выдержки образцов в коррозионной среде данные параметры снижаются, это обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Несмотря на это, гибридное покрытие проявляет наилучшую электрохимическую стойкость, в том числе после выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия в течение 24 ч. Величина плотности токов коррозии I_C после выдержки образца АТМg+ГП-ОН составляет $2,25 \cdot 10^{-5}$ А·см⁻², что более чем на порядок ниже значения, зафиксированного для АТМg+КП-ОН ($3,82 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻²).

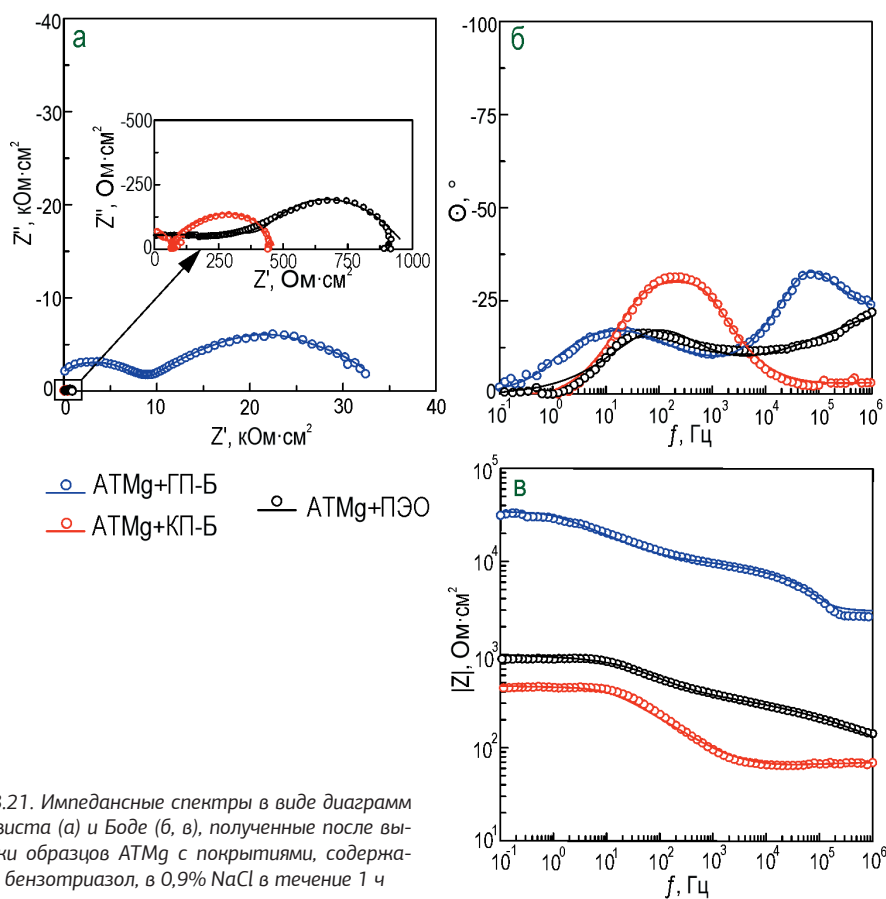


Рис. 3.21. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Бode (б, в), полученные после выдержки образцов АТМg с покрытиями, содержащими бензотриазол, в 0,9% NaCl в течение 1 ч

Таблица 3.13

Расчетные параметры поляризационных кривых, полученных для образцов с различными типами покрытий на АТМg после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl

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_{ц}}$, Ом·см ²
АТМg+ПЭО	275,45 —	556,01 —	$1,14 \cdot 10^{-4}$ —	-1,45 —	$7,02 \cdot 10^2$ —	940 82
АТМg+КП-ОН	154,94 156,68	279,75 174,19	$3,91 \cdot 10^{-5}$ $3,82 \cdot 10^{-4}$	-1,42 -1,45	$1,11 \cdot 10^3$ $9,40 \cdot 10^1$	2 249 75
АТМg+ГП-ОН	465,28 299,47	213,07 259,20	$3,71 \cdot 10^{-8}$ $2,25 \cdot 10^{-5}$	-1,35 -1,45	$1,71 \cdot 10^6$ $2,69 \cdot 10^3$	55 630 3 182
АТМg+КП-Б	124,31 360,58	236,40 430,33	$4,49 \cdot 10^{-5}$ $9,59 \cdot 10^{-4}$	-1,42 -1,45	$7,88 \cdot 10^2$ $8,89 \cdot 10^1$	426 74
АТМg+ГП-Б	399,02 175,35	433,52 183,52	$4,07 \cdot 10^{-6}$ $5,93 \cdot 10^{-5}$	-1,36 -1,42	$2,22 \cdot 10^4$ $6,57 \cdot 10^2$	31 323 418

Результаты предварительной оценки уровня коррозионной защиты образцов с бензотриазолсодержащими покрытиями методом потенциодинамической поляризации представлены в табл. 3.13 и на рис. 3.23а. Введение бензотриазола в состав гетерооксидных слоев (АТМg+КП-Б) способствует снижению величины I_C в 2,5 раза ($4,49 \cdot 10^{-5}$ А·см⁻²) в сравнении с данными для образца с ПЭО-слоем ($1,14 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻²). Однако при анализе изменения уровня коррозионной стойкости композиционных бензотриазолсодержащих покрытий в процессе долговременной выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия было выявлено снижение величины модуля импеданса $|Z|_{f=0,1\Gamma_{ц}}$ относительно образца с ПЭО-покрытием. Предположительно, это связано с ранее упомянутыми особенностями данного материала. Гетерогенность материала подложки и формируемого оксидного слоя могут обусловить снижение устойчивости формируемых поверхностных слоев к протеканию коррозионных процессов. Вероятно, концентрация ингибитора, исследуемая в рамках данной работы, является недостаточной для обеспечения повышенного уровня коррозионной защиты АТМg, обработанного методом ПЭО. Другим возможным фактором может являться взаимодействие бензотриазола с матрицей ПЭО-покрытия, приводящее к частичному растворению защитного слоя. Тем не менее, как и в случае с АТМg+КП-ОН, механическая целостность образца АТМg+КП-Б не была нарушена, что свидетельствует о положительном влиянии введения ингибитора коррозии бензотриазола в состав формируемых покрытий (рис. 3.22б).

Запечатывание пор оксидного слоя, заполненных ингибитором коррозии, полимером способствует существенному улучшению антикоррозионных свойств исследуемых покрытий. Снижение величины плотности тока коррозии ($I_C = 4,07 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻²), а также повышение значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\Gamma_{ц}} = 31\,323$ Ом·см²), для образца АТМg+ГП-Б составили, соответственно, 28 и 33 раза в сравнении с образцом АТМg+ПЭО ($I_C = 1,14 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻², $|Z|_{f=0,1\Gamma_{ц}} = 940$ Ом·см²). Однако в процессе выдержки образца АТМg+ГП-Б варьируют параметры Q и n , что свидетельствует об изменении конфигурации покрытия, включая морфологию, состав и свойства (табл. 3.12). При недостаточной концентрации ингибитора, вводимого в состав гибридных покрытий, запечатывание пор ПЭО-слоя полимерной компонентой

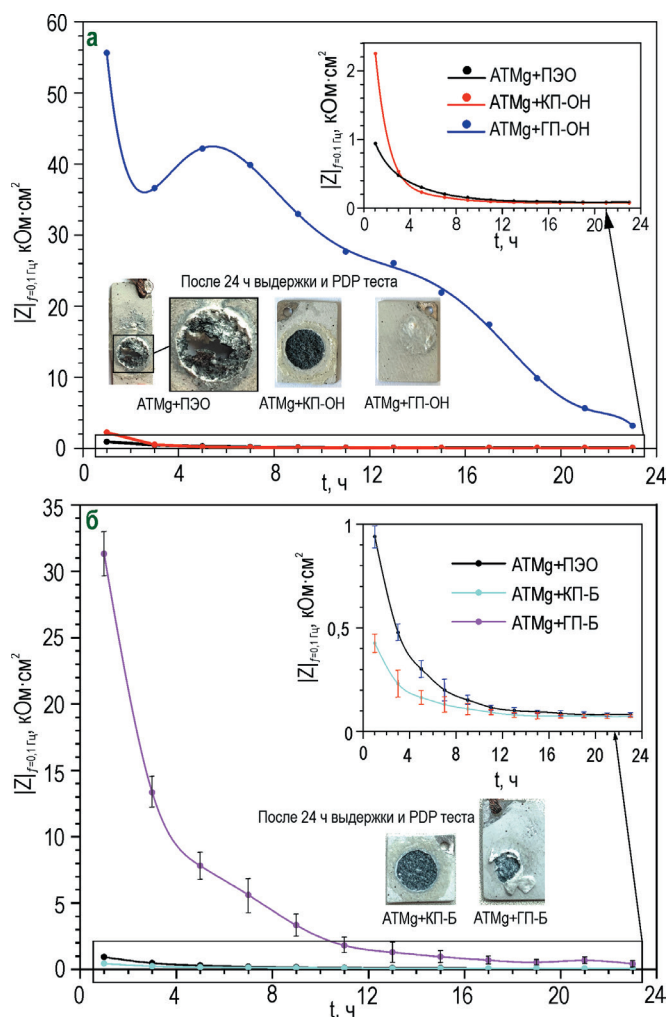


Рис. 3.22. Динамика изменения величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$), во время выдержки АТМг с различными типами покрытий (а – олеатсодержащие, б – бензотриазолсодержащие) в 0,9% растворе NaCl, а также оптические изображения образцов после долговременной (24 ч) выдержки и потенциодинамической поляризации

не всегда способствует существенному пролонгированию их защитных характеристик. Следует отметить, что оптические изображения после долговременной (24 ч) выдержки в 0,9% растворе NaCl (рис. 3.22) подтверждают существенное снижение уровня коррозионной деградации образцов АТМг в результате формирования гибридных покрытий.

Таким образом, с помощью направленного формирования полимерсодержащего самовосстанавливающегося покрытия можно добиться успешного снижения электрохимической активности как магниевого сплава МА8, так и магния, полученного аддитивной технологией. Ингибитор коррозии (олеат натрия и бензотриазол) и полимер поликапролактон проявляют положительное взаимодополняющее действие в реализации механизма активной антикоррозионной защиты материала на основе Mg. Неоднородная поверхность ПЭО-покрытия (в том числе наличие глубоких пор) подходит для модификации защитными агентами – биосовместимым ингибитором коррозии и полимерным

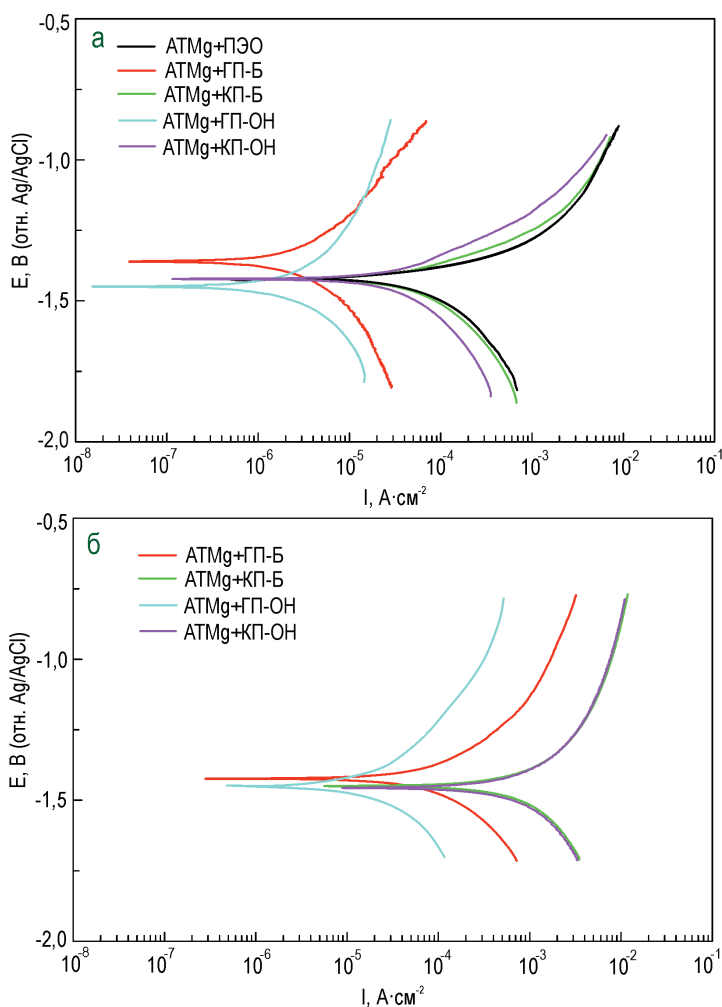


Рис. 3.23. Поляризационные кривые, полученные для образцов АТМг с композиционными и гибридными покрытиями после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

материалом. Следовательно, пористый ПЭО-слой, исследуемый в данной работе, служит хорошей матрицей для пропитки указанными веществами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сформированные гибридные покрытия способны создать уровень защиты от коррозии, необходимый и достаточный для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в процессе восстановления костной ткани. Такой защитный слой может способствовать применению магния в качестве биорезорбируемого имплантата и расширить область его практического использования в различных отраслях промышленности.

3.2. Самовосстанавливающиеся ПЭО-слои, содержащие сформированные *in situ* слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии

В настоящее время разработке защитных smart-покрытий с ингибиторами коррозии уделяется большое внимание. Такие покрытия предназначены для защиты материала от коррозии при появлении дефектов в поверхностном слое. При формировании дефекта ингибиторы эффективно подавляют процесс коррозии и залечивают поврежденный участок, образуя защитную пленку. Разработка самозалечивающихся покрытий особенно актуальна для магния и его сплавов, так как в процессе эксплуатации материала из-за пластических деформаций могут появиться микродефекты. Smart-покрытия должны эффективно залечить микродефекты при выдержке в агрессивной среде. Такие покрытия содержат ингибиторы коррозии, которые активируются при повреждении защитного слоя. Следует отметить, что при формировании smart-покрытий особое внимание необходимо уделять резервуарам для ингибитора коррозии [10,420–422].

В настоящее время изучается возможность использования в качестве резервуаров для ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Слоистые двойные гидроксиды представляют собой смешанные гидроксиды Me^{2+} и Me^{3+} . Структура СДГ состоит из слоев двойных гидроксидов с анионами и молекулами воды в межслоевом пространстве [423–426]. Такая структура позволяет внедрять в межслоевое пространство различные молекулы [425]. Поскольку слои не связаны между собой, расстояние между ними можно увеличивать вплоть до получения отдельных наноллистов [425,427–429]. Поэтому СДГ можно использовать для внедрения ингибиторов коррозии между слоями (в виде нейтральных молекул или анионов) [430–433]. Например, в работе [433] методом РФА была установлена интеркаляция олеат-аниона в структуру СДГ.

СДГ, в том числе содержащие ингибиторы, можно использовать в качестве добавок к краскам [434,435]. Недостатком слоистого двойного гидроксида, формируемого непосредственно на поверхности металла [430,436], являются его плохие адгезионные свойства, которые не могут существенно увеличить срок службы материала из-за дефектов, проявляющихся в период эксплуатации. Тем не менее СДГ, полученный на поверхности и в порах защитного ПЭО-слоя, может быть надежно зафиксирован благодаря развитой структуре покрытий, и при этом он будет обеспечивать заживление материала при повреждении покрытия. Однако формирование СДГ на поверхности ПЭО-покрытия представляет собой сложную задачу. Поэтому подобных исследований в настоящее время в литературе встречается немного [423,429,437]. В работах [188,438] авторы методом ПЭО формировали защитные слои на магниевых сплавах с последующей гидротермической обработкой для формирования СДГ. В исследовании [439] было показано образование пленки из СДГ на ПЭО-покрытии, сформированном на алюминиевом сплаве, в условиях, близких к гидротермальным (95 °С). Исследователи успешно синтезировали СДГ толщиной 5 мкм на ПЭО-покрытии и провели последующую интеркаляцию неорганических анионов в сформированную структуру.

Однако вышеуказанные исследования не содержат информации о механизме самовосстановления полученных покрытий. Более того, на поверхности ПЭО-покрытия, обладающего толщиной от 20 мкм или выше, гидротермальным методом невозможно получить пленку СДГ [188,438,439]. В работе [439] авторы показали негативное влияние увеличения толщины ПЭО-слоя на качество структуры СДГ, сформированных на поверхности покрытия гидротермальным методом. Ограничение возможности гидротермального метода при этом связано с возникновением внутренних напряжений в результате теплового расширения, что в конечном итоге приводит к разрушению ПЭО-слоя.

При формировании самовосстанавливающегося покрытия выбор подходящего ингибитора коррозии является принципиально важным. Следует отметить, что эффективность многих ингибиторов, в том числе экологически безопасных, в настоящее время не установлена. Более того, эффективность ингибитора коррозии может изменяться в зависимости от выбора сплава, защитного покрытия и используемых наноконтейнеров. По этой причине необходимо отдельно рассматривать каждую синтезированную систему.

Как было сказано выше, бензотриазол (БТА) активно применяется в качестве ингибитора коррозии медных, алюминиевых и магниевых сплавов [106,440–442]. Бензотриазол продемонстрировал свою эффективность для защиты этих металлов и сплавов, способствуя образованию комплексных соединений на участках дефектов, тем самым ингибируя процесс коррозии. БТА используется различными научными коллективами для формирования компактных анодных пленок с высокой толщиной [106], для формирования smart-покрытий с активной защитой от коррозии [443–445]. В предыдущем разделе данной монографии была показана способность БТА подавлять коррозионную активность магниевого сплава при импрегнации пористой части ПЭО-покрытия данным ингибитором. Однако была зафиксирована не самая высокая эффективность действия БТА в составе композиционных покрытий. Установленный эффект может быть обусловлен частичным взаимодействием ингибитора с матрицей ПЭО-покрытия. Поэтому в качестве наноконтейнера для БТА решено было использовать пленку из слоистых двойных гидроксидов, синтезированную на поверхности ПЭО-слоя.

Таким образом, получение СДГ на керамикоподобном ПЭО-покрытии (толщиной 20 мкм) и последующая функционализация защитного слоя являлись важной научной задачей. В разделе представлены различные методы интеркаляции СДГ ингибитором коррозии на примере бензотриазола и сопоставлена эффективность этих методов формирования smart-покрытий. Эффект самовосстановления полученных smart-покрытий был изучен *in situ* – при формировании искусственно созданных дефектов. Конечной целью данного исследования является формирование экологически безопасного композиционного smart-покрытия на поверхности магниевого сплава для его практического применения в качестве функционального и конструкционного материала в имплантационной хирургии.

Для исследования использовали образцы из магниевого сплава МА8 размером $20 \times 20 \times 2$ мм. Образцы предварительно обрабатывали наждачной бумагой зернистостью Р320 на шлифовальном станке, с последующей промывкой изопропиловым спиртом и сушкой на воздухе.

На подложке из магниевого сплава МА8 на базе плазменного электролитического оксидирования были сформированы четыре типа покрытий: базовое; покрытие, содержащее СДГ (ПЭО-СДГ); покрытие с синтезированными на нем СДГ, обработанное затем ингибитором бензотриазолом (ПЭО-СДГ-Б); ПЭО-покрытие, содержащее СДГ с ингибитором, причем синтез СДГ и пропитка ингибитором осуществлялись одновременно (ПЭО-СДГ(Б)).

Кроме того, для исследования фазового состава формируемых материалов были синтезированы порошки слоистых двойных гидроксидов. Подробная процедура формирования покрытия и синтеза порошка представлена ниже.

Базовое ПЭО-покрытие формировали в СФ-электролите, содержащем 15 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99,5 %, «НеваРеактив», Россия) и 5 г/л NaF (чистота 99,5 %, «НеваРеактив», Россия), в биполярном режиме согласно методике, представленной в разделе 2.2. pH и проводимость электролита составляли 13,0 и 20,42 мСм/см соответственно. Продолжительность процесса оксидирования – 600 с, в течение которых потенциал катодной фазы поддерживался на уровне –30 В, а потенциал анодной фазы линейно возрастал от 30 В до 300 В со скоростью развертки 0,45 В/с. Длительность импульса равна 30 мс с паузой 30 мс для каждой фазы.

Формирование пленки СДГ на ПЭО-слое. Образцы с ПЭО-покрытием погружали в раствор (pH = 13,5), содержащий 50 г/л ЭДТА- Na_2 (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия) и 5 г/л гранул Al (чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия), предварительно растворенных в 40 г/л NaOH (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия), и выдерживали в течение 48 ч при температуре 60 °С (обработка горячим раствором).

ПЭО-СДГ-Б (ПЭО-СДГ-ВТА). Образцы ПЭО-СДГ погружали в водный раствор 0,05 М бензотриазола (ВТА, чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия) на 24 ч при комнатной температуре.

ПЭО-СДГ(Б) (ПЭО-СДГ(ВТА)). Образцы с ПЭО-покрытием погружали в раствор, содержащий 50 г/л ЭДТА- Na_2 , 5 г/л Al, растворенного в 40 г/л NaOH, и 0,05 М ВТА. Образцы выдерживали в течение 48 ч при температуре 60 °С (обработка горячим раствором).

Синтез СДГ-р. Смесь, содержащую 1,4 М раствора MgCl_2 (чистота 99,8 %, Sigma-Aldrich, Германия) (50 мл), 0,7 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (чистота 99,9 %, Sigma-Aldrich, Германия) (50 мл) и дистиллированной воды (100 мл), нагревали до кипения. Начальный pH раствора составлял 1,3. Затем к кипящей смеси при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор NaOH (200 мл), повышая pH раствора до 12,4. Суспензию перемешивали 30 мин после полного добавления гидроксида натрия и затем охлаждали. Осадок фильтровали, промывали и сушили.

Синтез СДГ-Б-р. Для пропитки полученных слоистых двойных гидроксидов бензотриазолом порошок СДГ-р (~0,5 г) добавляли к 0,05 М водному раствору ВТА при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем порошок фильтровали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и сушили.

Синтез СДГ(Б)-р проводили в той же смеси растворов, что и при формировании СДГ-р, но к 200 мл 1 М раствора NaOH добавляли ВТА в концентрации 0,05 М.

3.2.1 Smart-покрытия на поверхности сплава МА8

Химический состав и морфология покрытий

СЭМ–ЭДС анализ. Морфологию и распределение элементов по поверхности покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Поперечное сечение ПЭО-СДГ готовили путем холодной заливки эпоксидной смолой (ViaFix, Struers, Дания) образцов в форме диаметром 25 мм. Затем образец шлифовали карбидокремниевой (SiC) бумагой с уменьшением зернистости от P600 до P1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) с дисками MD-Mol и MD-Nap по методу, представленному в [2].

На **рис. 3.24** представлено распределение элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б), установленное с помощью ЭДС-картирования. Анализ карт указывает на равномерное распределение Mg, Si, O, Al, C и N по поверхности покрытий. Mg, Si и O присутствуют в составе базового ПЭО-покрытия и остаются после обработки горячим раствором, осуществляемой при формировании пленки СДГ (**рис. 3.25**). Содержание данных элементов в защитном слое образца ПЭО-СДГ составляет 19,5, 4,9 и 51,2 % соответственно. Наличие 2–3 ат.% Al в покрытии является результатом процесса обработки горячим раствором. Присутствие углерода в покрытии можно объяснить использованием ЭДТА-Na₂ при синтезе СДГ. Азот, как показывают карты распределения элементов (рис. 3.24), присутствует в образцах после обработки ВТА, что позволяет предположить успешную импрегнацию покрытия ингибитором. Содержание азота в ингибиторсодержащих покрытиях составляет около 1,5 ат. %.

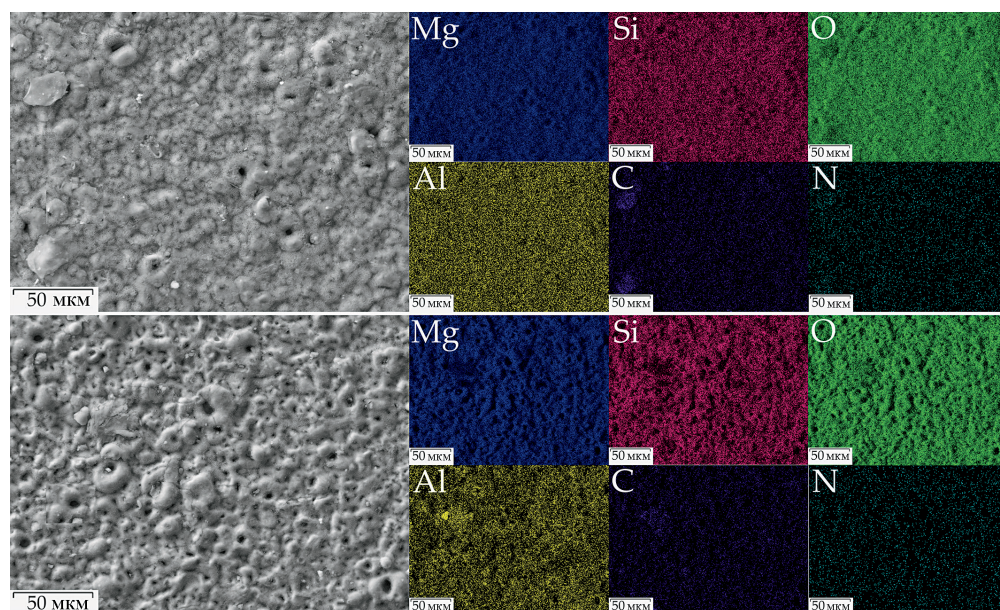


Рис. 3.24. СЭМ-изображения и ЭДС-карты образцов ПЭО-СДГ-Б (верхняя панель) и ПЭО-СДГ(Б) (нижняя)

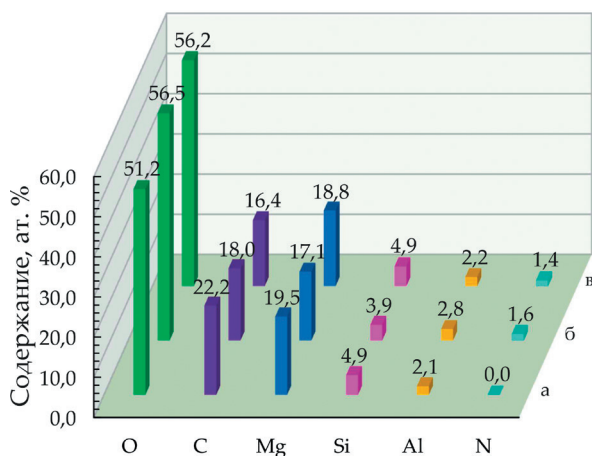


Рис. 3.25. Элементный состав образцов ПЭО-СДГ (а), ПЭО-СДГ-Б (б) и ПЭО-СДГ(Б) (в)

Однако азот является легким элементом, который трудно определить количественно с помощью ЭДС, и его небольшое количество в составе покрытия может быть связано с погрешностью этого метода. Поэтому в данной работе для подтверждения присутствия азотсодержащих соединений был применен детальный анализ методами РФЭС и рамановской микроспектроскопии.

На **рис. 3.26** показано изображение поперечного сечения образца ПЭО-СДГ. Защитное покрытие включает в себя два слоя: ПЭО (включая его пористую и беспористую части) и СДГ. Размер пор ПЭО-покрытий варьировал в диапазоне от 2 до 5 мкм. Показано, что слой СДГ присутствует на поверхности и в пористой части ПЭО-слоя. Общая толщина защитного покрытия составила 16 ± 2 мкм. Анализ распределения элементов по толщине покрытия показал, что относительное содержание магния уменьшается в следующем порядке: сплав МА8, ПЭО-слой, СДГ-слой. Установлено, что в состав ПЭО-покрытия преимущественно входят кислород, кремний и фтор. Алюминий в основном присутствует в составе СДГ-слоя.

Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при комнатной температуре. Измерения выполняли в диапазоне $2\theta = 4^\circ - 80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

На основании анализа морфологии образованных кристаллитов (**рис. 3.27**) и предыдущих исследований СДГ-структур [12,188,421,438,439,446] можно предположить формирование на поверхности ПЭО-покрытия слоистых двойных гидроксидов. Это предположение подтверждается дифрактограммами образцов (**рис. 3.28а**). Пики гидроталькита ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$), обозначенные красными треугольниками на рентгенограммах (пики при $11,6^\circ$, $23,8^\circ$ и $34,8^\circ$), имеют низкую интенсивность из-за присутствия СДГ только на поверхности. РФА показал высокое содержание MgO и Mg_2SiO_4 в базовом ПЭО-покрытии, а также значительный отклик магниевой подложки. Однако на дифрактограммах не было обнаружено пиков бензотриазола.

Фазовый состав образцов с защитными покрытиями был дополнительно изучен методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения (grazing

incidence X-ray diffractometry, GIXRD) (рис. 3.28б). Метод был реализован с помощью RIGAKU SmartLab 9 кВт (Rigaku Corporation, Токио, Япония) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Угол падения луча составлял $0,1^\circ$, а напряжение и ток генератора – 45 кВ и 200 мА соответственно.

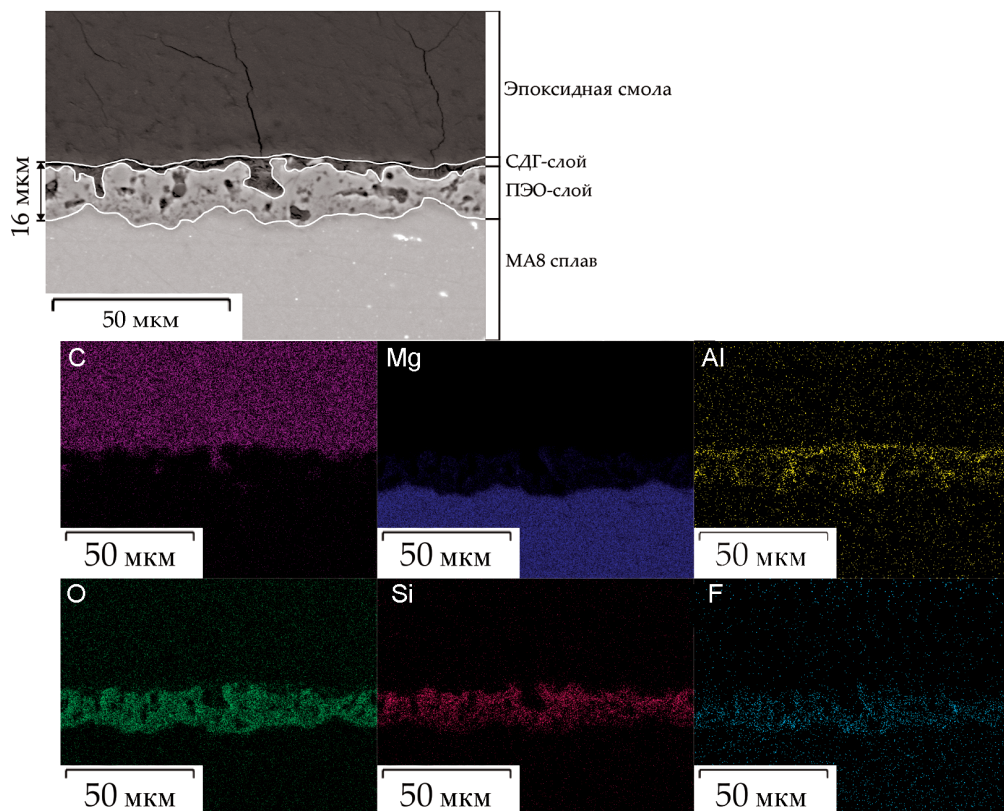


Рис. 3.26. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поперечному сечению покрытия образца ПЭО-СДГ

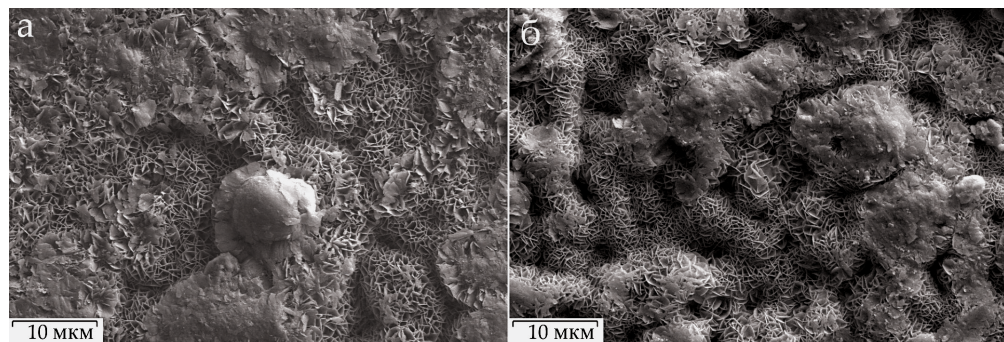


Рис. 3.27. СЭМ-изображения образцов ПЭО-СДГ-Б (а) и ПЭО-СДГ(Б) (б)

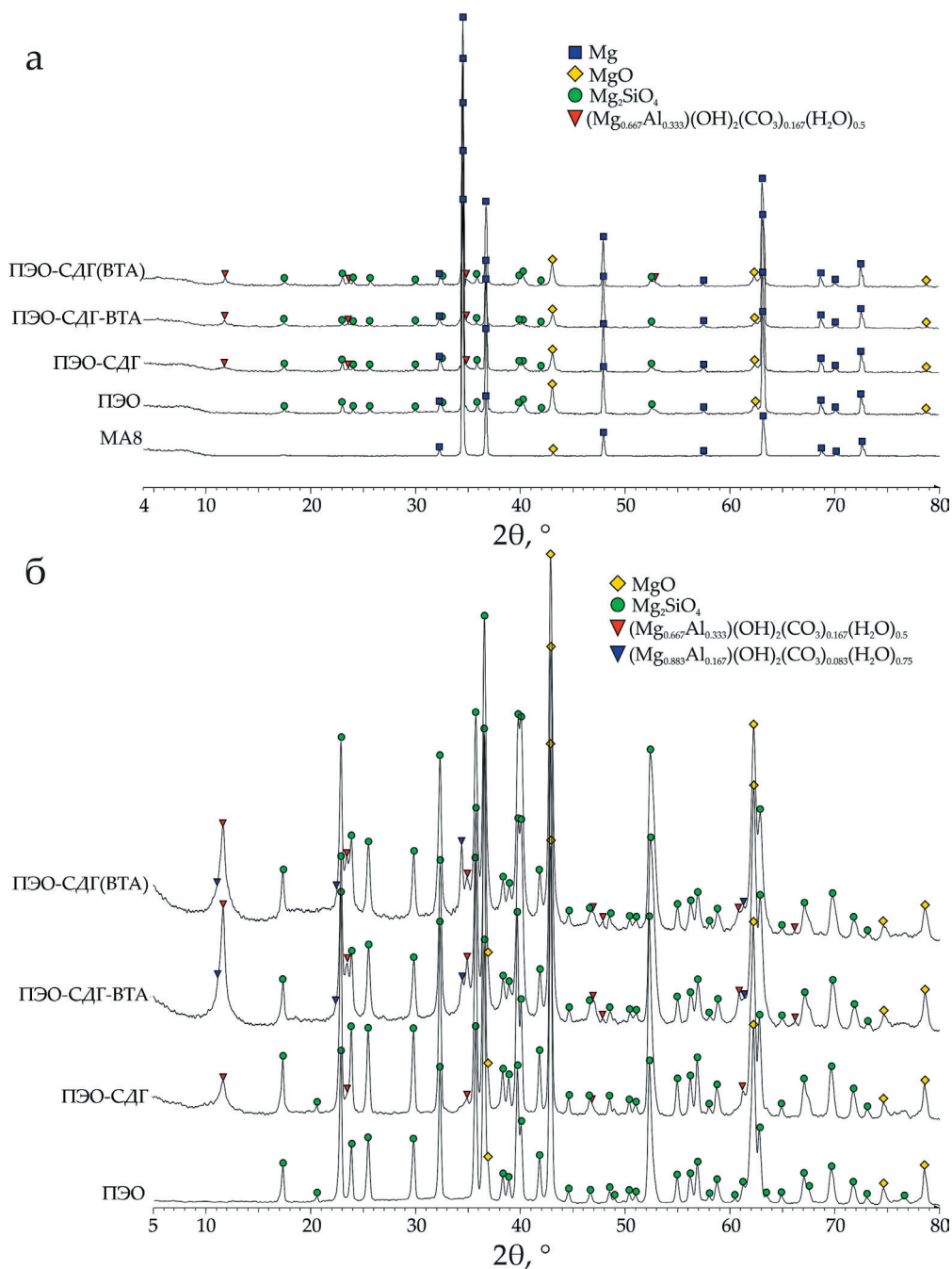


Рис. 3.28. Дифрактограммы, полученные методом РФА (а) и GIXRD (б), для сплава МА8 с различными защитными покрытиями

Результаты обоих методов показывают одинаковый состав исследованных образцов. Однако пик, отвечающий за фазу Mg, с помощью GIXRD не был обнаружен. Сигнал Mg от подложки был зафиксирован на рентгенограмме (рис. 3.28а) из-за низкой отражательной способности ПЭО-покрытия. Фазовый анализ GIXRD не обнаружил в составе покрытий металлического магния. На дифрактограммах GIXRD показана высокая интенсивность пика гидроталькита ($2\theta \approx 12^\circ$, 24° и 35°). Этот эффект обусловлен особенностью данного метода, позволяющего детально изучать фазовый состав верхних слоев поверхности, где обнаружена значительная часть СДГ. На рис. 3.28б видим, что пик при 12° более интенсивный для ПЭО-СДГ-Б, чем для других образцов. Следует отметить, что с помощью GIXRD также была установлена еще одна гидроталькитоподобная фаза с другой стехиометрией $\text{Mg}_{0.833}\text{Al}_{0.167}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.083}(\text{H}_2\text{O})_{0.75}$ (синие треугольники на рис. 3.28б). При этом данная фаза выявлена только для образцов со структурами СДГ, интеркалированными бензотриазолом.

Химический состав синтезированных порошков СДГ. Поскольку на рентгенограммах покрытий не установлено пиков бензотриазола, необходимо определить, включен ли ВТА в структуру СДГ. Для этой цели были синтезированы порошки СДГ, аналогичные тем, которые сформированы в составе покрытий. Для характеристики порошковых образцов использовали рентгеновский дифрактометр STOE STADI P (STOE & Cie GmbH, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 80° с шагом $0,02^\circ$. Анализ дифрактограмм СДГ-р, СДГ(Б)-р и СДГ-Б-р (рис. 3.29) позволил рассчитать значения параметра d_{006} . Полученные для порошков СДГ данные четко указывают на структуру двойных слоистых гидроксидов, отличающую их от обычного гидроксида или любого другого объемного или наноструктурированного материала. Дифракции, наблюдаемые от базальных плоскостей, а именно $d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$, выявляют наличие плотно упакованных бруситоподобных слоев, упорядоченных стопками вдоль оси c . Эти данные дают информацию о толщине слоя брусита и межслоевом расстоянии. Вариации структуры СДГ наблюдаются в первую очередь в значениях расстояния d между соседними плоскостями (003).

Следует отметить, что STOE STADI P имеет аппаратные ограничения – при снятии спектра на малых углах нижний предел 2θ составляет 10° . Следовательно, зафиксировать пик для плоскости (003) не представляется возможным. На дифрактограммах выявляются соединения ромбоэдрической симметрии с четко выраженной слоистой структурой, о чем свидетельствует наличие пиков, соответствующих плоскостям (006) и (009) при $2\theta \approx 23^\circ$ и 35° соответственно. Для СДГ(Б)-р пик, ответственный за плоскость (006), расположен около $2\theta \approx 22^\circ$ и является более широким по сравнению с пиками для других образцов. Кроме того, для СДГ(Б)-р помимо пика при $2\theta \approx 35^\circ$ наблюдался дополнительный пик, соответствующий плоскости (009) при $2\theta \approx 32^\circ$. Появление этого пика можно объяснить интеркалированной структурой СДГ, как указано в работе [429]. А более широкий пик для плоскости (006) указывает на включение молекул бензотриазола в структуру СДГ, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния [423]. Таким образом, СДГ(Б)-р представляет собой сочетание интеркалированной и неинтеркалированной гидроталькитных систем. Дополнительные пики, установленные при $2\theta \approx 39^\circ$, 47° , 61° и 62° , отвечают кристаллическим плоскостям (015), (018), (110) и (113) соединенных СДГ соответственно, как указано в работе [447]. Дифрактограммы образцов СДГ-р и СДГ-Б-р демонстрируют острые, узкие и симметричные пики при низких значениях

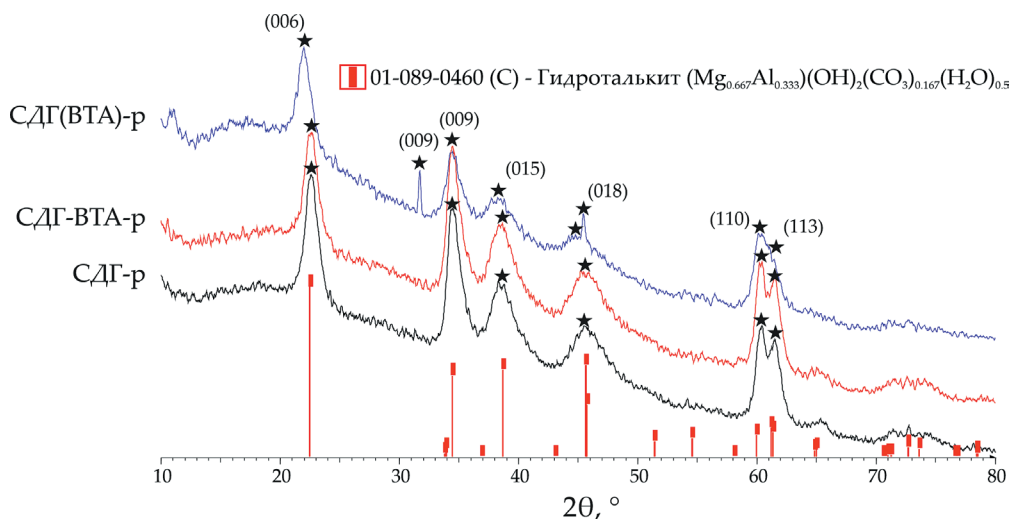


Рис. 3.29. Дифрактограммы порошков СДГ-р, СДГ-Б-р и СДГ(Б)-р

2θ для базальных плоскостей (006) и (009). Напротив, небазальные плоскости (015) и (018) демонстрируют асимметричные и более широкие пики при более высоких значениях 2θ .

Как отмечено выше, из-за аппаратных ограничений прибора в области малых углов значения параметра d_{003} вычислить не удалось. Тем не менее, параметр d_{006} можно рассчитать на основе экспериментальных данных, используя закон Брэгга согласно уравнению (3.1):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

где d – постоянная дифракционной решетки (расстояние между плоскостями атомной кристаллической решетки); θ – угол скольжения (брэгговский угол); n представляет собой целое число (порядок дифракционного максимума); λ – длина волны рентгеновских лучей.

Поскольку параметр d_{006} коррелирует с параметром решетки c согласно уравнению (3.2) [448], была проведена оценка увеличения межслоевого расстояния при интеркаляции бензотриазола в структуру СДГ (табл. 3.14):

$$c = 3/2(d_{003} + 2d_{006}). \quad (3.2)$$

Мы видим, что d_{006} увеличивается в следующем порядке: СДГ-р, СДГ-Б-р, СДГ(Б)-р. Можно также предположить, что процесс интеркаляции порошка СДГ и образцов ПЭО-СДГ-Б, ПЭО-СДГ(Б) происходит по разному механизму. В случае порошка внешний вид пиков гидроталькита остается неизменным и лишь часть рефлексов (дифракционных максимумов) плоскостей (006) и (009) смещается в область малых углов. Однако в случае покрытий наблюдалось формирование иной гидроталькитоподобной фазы с другой стехиометрией.

Химический анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Поверхность образцов ПЭО, ПЭО-СДГ, ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б) исследовали в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа) с помощью спектрометрии

Таблица 3.14

Параметры 2θ и d_{006} , полученные и рассчитанные для порошковых образцов

Образец	2θ , °	d_{006} , нм
СДГ-р	22,8	0,3897
СДГ-Б-р	22,3	0,3983
СДГ(Б)-р	22,0	0,4037

Таблица 3.15

Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.% в скобках) исследованных покрытий (до травления / после)

Элемент	Химическое состояние	ПЭО	ПЭО-СДГ	ПЭО-СДГ-Б	ПЭО-СДГ(Б)
Na (1s)	Na ⁺	1072,7 / 1072,9 (1,6) / (3,3)	1072,0 / 1073,0 (0,3) / (0,3)	1072,2 / 1072,8 (0,5) / (0,3)	1071,8 / 1072,5 (0,3) / (0,3)
F (1s)	CF _x	689,3 / 687,3 (0,3) / (1,6)	– / –	– / –	– / –
	M–F	685,6 / 685,7 (3,0) / (3,8)	– / 686,3 – / (0,4)	– / –	– / –
O (1s)	SiO _x , AlO _x , CO _x , –OH	532,9 / 532,5 (21,3) / (23,8)	532,7 / 532,6 (29,8) / (24,3)	532,7 / 532,8 (28,2) / (24,6)	533,0 / 532,9 (26,5) / (27,2)
	MgO	531,5 / 531,1 (16,1) / (22,0)	531,4 / 531,0 (15,9) / (21,6)	531,4 / 531,2 (15,2) / (19,9)	531,9 / 531,4 (13,0) / (21,3)
N (1s)	–N=N ⁺ =N [–]	– / –	– / –	– / 404,6 – / (1,5)	– / 404,5 – / (0,7)
	N–C	– / –	– / –	399,9 / 399,9 (0,6) / (0,6)	399,9 / 399,5 (2,3) / (1,1)
C (1s)	CO ₃ ^{2–}	– / –	– / 290,0 – / (2,4)	– / 290,1 – / (2,7)	– / 290,3 – / (1,9)
	O=C=O	288,8 / – (2,7) / –	288,9 / – (3,7) / –	288,7 / – (1,6) / –	288,4 / – (2,2) / –
	C–O–C, C–N	286,4 / – (5,9) / –	286,4 / 286,6 (5,9) / (1,9)	286,3 / 286,9 (2,5) / (1,5)	286,4 / 286,2 (4,3) / (2,5)
	C–C	285,0 / 285,0 (21,4) / (4,0)	285,0 / 285,0 (26,8) / (8,8)	285,0 / 285,0 (27,6) / (7,2)	285,0 / 285,0 (29,6) / (9,6)
	M–C	– / –	– / 283,4 – / (5,4)	– / 283,2 – / (3,3)	– / 283,2 – / (1,7)
Si (2p)	Mg ₂ SiO ₄	102,4 / 102,2 (13,3) / (17,0)	– / –	– / –	– / –
Al (2p)	Al ³⁺	– / –	74,5 / 74,3 (6,8) / (11,6)	74,2 / 74,2 (8,7) / (11,5)	74,3 / 74,3 (7,2) / (13,0)
Mg (2p)	Mg ²⁺	50,3 / 50,2 (14,4) / (24,5)	49,9 / 50,5 (10,7) / (23,2)	49,9 / 50,3 (15,1) / (26,8)	49,9 / 50,5 (14,6) / (20,7)

ческого комплекса SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PNOIBOS-150. Использовалось немонохроматическое AlK_{α} -излучение с энергией 1486,6 эВ. Для калибровки спектра использовали линии алифатического углерода (C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Поверхность образцов подвергалась травлению аргоном в течение 3 мин при энергии 5 кэВ для очистки поверхности и анализа внутренних слоев сформированного покрытия. Ионное травление привело к уменьшению толщины покрытия на 3–5 нм.

На **рис. 3.30–3.33** представлены обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения для С и О (для ПЭО и ПЭО-СДГ), а также для С, N и О (для ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО-СДГ-Б). На обзорных спектрах отмечены все пики, включая оже-пики. Согласно результатам расчетов, представленных в **табл. 3.15**, все покрытия содержат Na (в состоянии Na^{+}), Mg (Mg^{2+}) и O (в виде SiO_x , AlO_x , CO_x , $-OH$ или MgO). Содержание натрия в покрытии составляет 1,6–3,3 ат.% для ПЭО и около 0,3–0,5 ат.% для остальных образцов. Наличие натрия и фторида в покрытиях объясняется солями натрия (метасиликат натрия и фторид натрия), присутствующими в электролите, используемом в процессе ПЭО. Кремний присутствует в покрытии в составе Mg_2SiO_4 , что подтверждается данными РФА. Следует отметить, что после формирования СДГ на поверхности ПЭО-слоя содержание натрия, фторида и кремния снизилось.

Во всех покрытиях было установлено значительное количество магния, поскольку это основной элемент в сплаве. Кроме того, защитные покрытия содержат большое количество кислорода. Атомный процент кислорода в оксиде MgO имеет близкие значения для всех покрытий, за исключением образца ПЭО-СДГ(Б), в котором до травления содержание кислорода было 13,0 ат.%. Количество кислорода в форме оксидов и гидроксидов увеличивается с 21,3 ат.% для ПЭО до 29,8 ат.% для ПЭО-СДГ. Это указывает на формирование в покрытиях СДГ, так как данная структура содержит значительное количество карбонатных и гидроксидных групп. Алюминий (в форме Al^{3+}) в количестве от 6,8 до 13,0 ат.% был обнаружен в поверхностном слое образцов, содержащих слоистые двойные гидроксиды.

Азот в форме пиррольного (C-NH) и пиридинового ($-N=N^{+}=N-$) типов обнаружен только для покрытий, пропитанных ВТА. Его содержание в ПЭО-СДГ(Б) снижается после травления от 2,3 до 1,8 ат.%, что позволяет предположить наличие большей части ингибитора на поверхности. И наоборот, для ПЭО-СДГ-Б содержание азота увеличивается от 0,6 до 2,1 ат.% после стравливания верхнего слоя, что указывает не только на присутствие бензотриазола на поверхности, но и на его включение в межслоевое пространство кристаллитов СДГ.

Присутствие углерода (в виде C–C, O–C=O, C–O–C) в покрытии обусловлено загрязнением поверхности. Его содержание значительно снижается после травления покрытия. Однако в образцах, содержащих СДГ, было также обнаружено углерод в форме CO_3^{2-} и M–C (M – металл). Этот результат обусловлен образованием структуры гидроталькита. Наличие углерода в форме C–N в образце, содержащем ВТА, подтверждает успешную импрегнацию СДГ ингибитором.

С помощью *конфокальной рамановской микроспектроскопии* установлено распределение СДГ и бензотриазола на поверхности покрытий (**рис. 3.34 и 3.35**). Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов и их оптические изображения получены с помощью конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec,

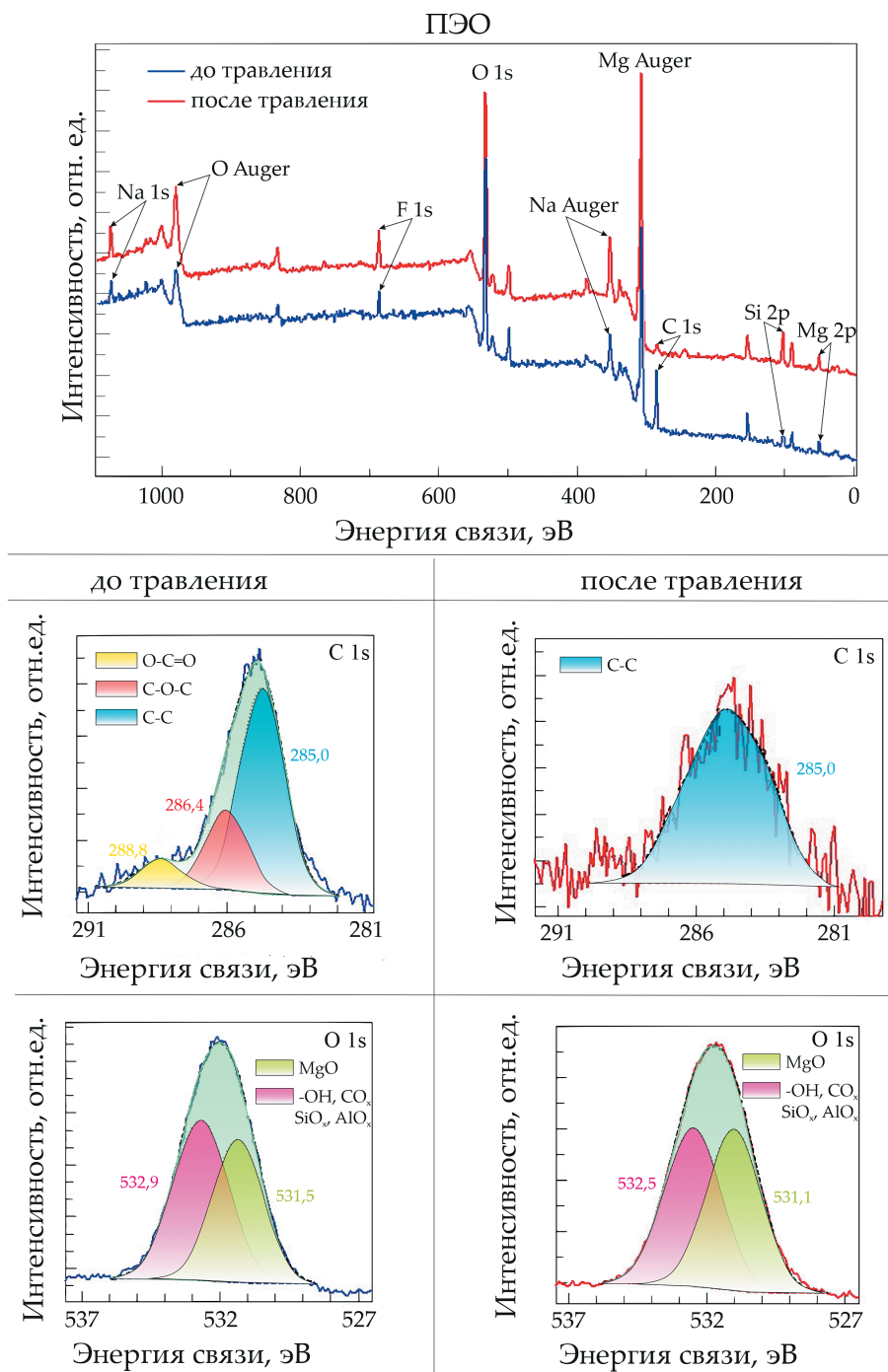


Рис. 3.30. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s и O 1s для образца с ПЭО-покрытием

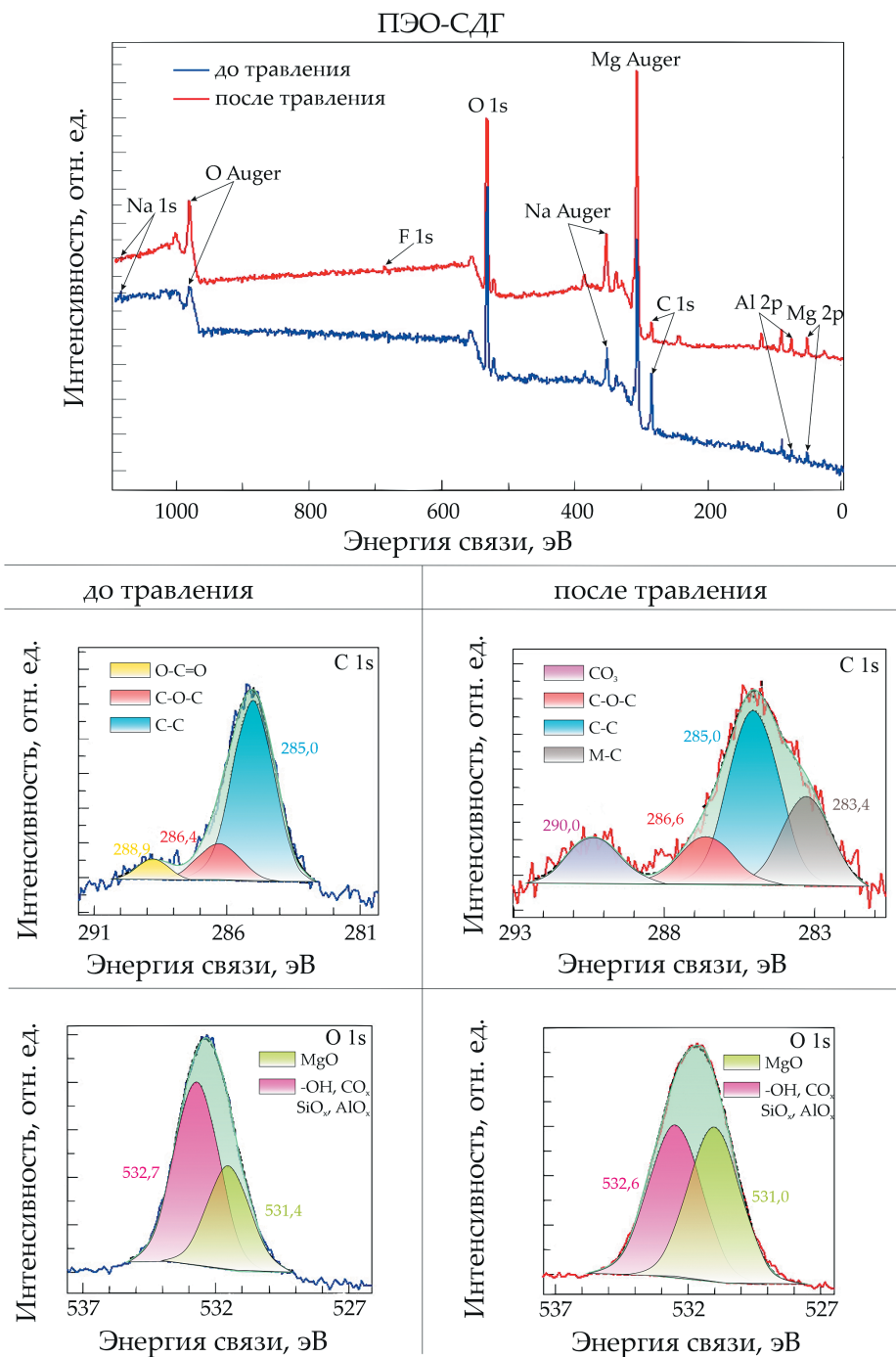


Рис. 3.31. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s и O 1s для ПЭО-образца с СДГ

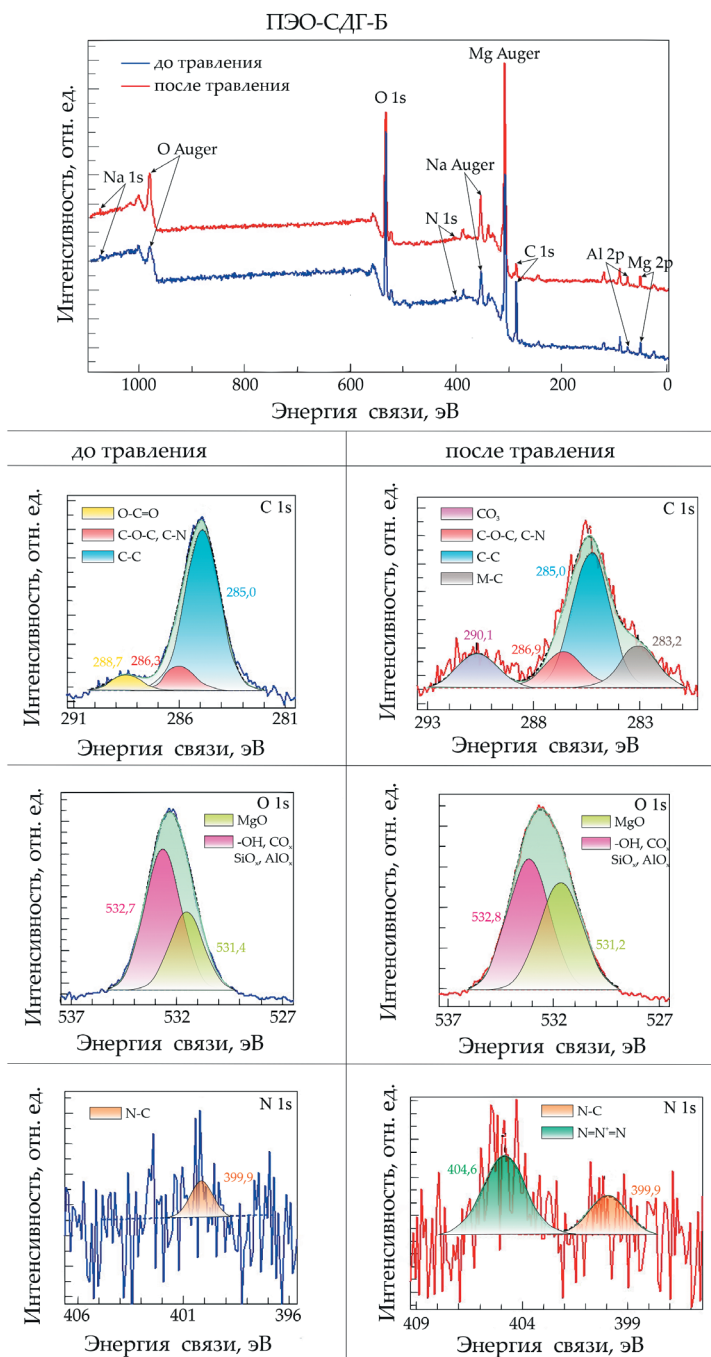


Рис. 3.32. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s и N 1s для образца с СДГ, импрегнированным бензотриазолом

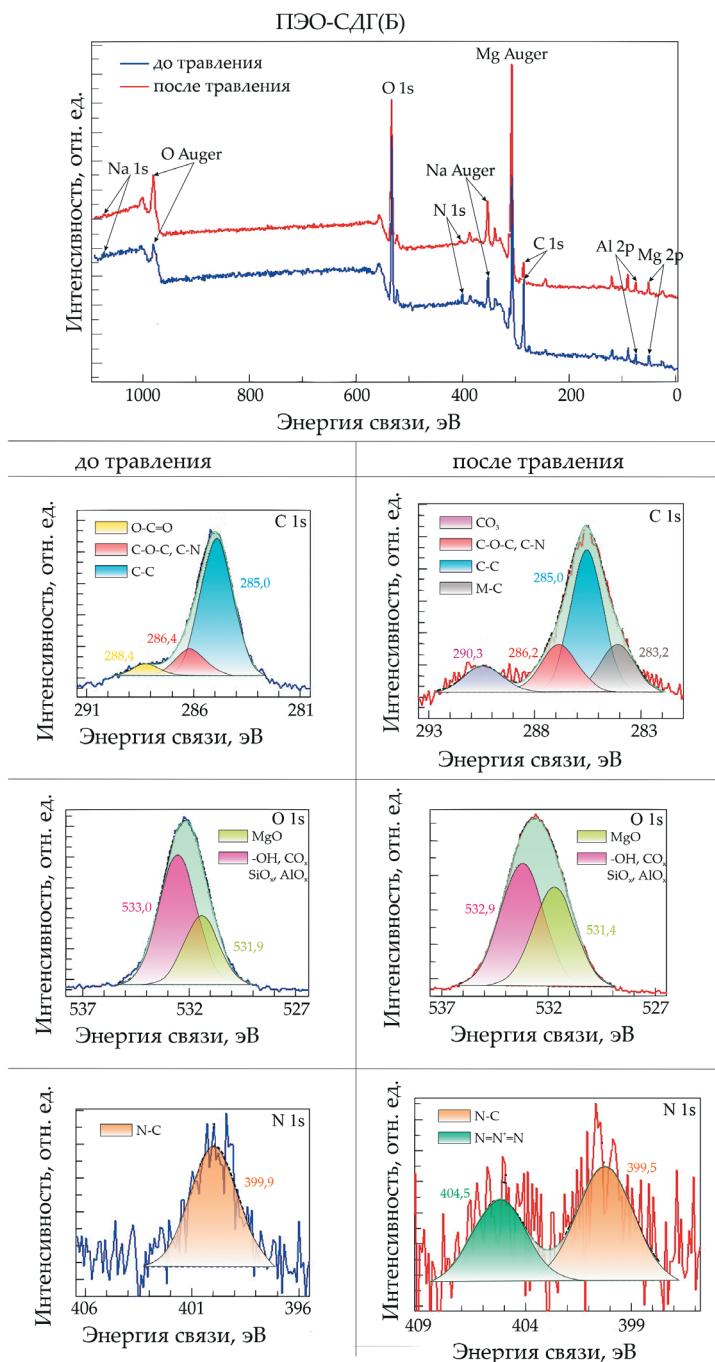


Рис. 3.33. РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C 1s, O 1s и N 1s для образца, модифицированного СДГ и ингибитором одновременно

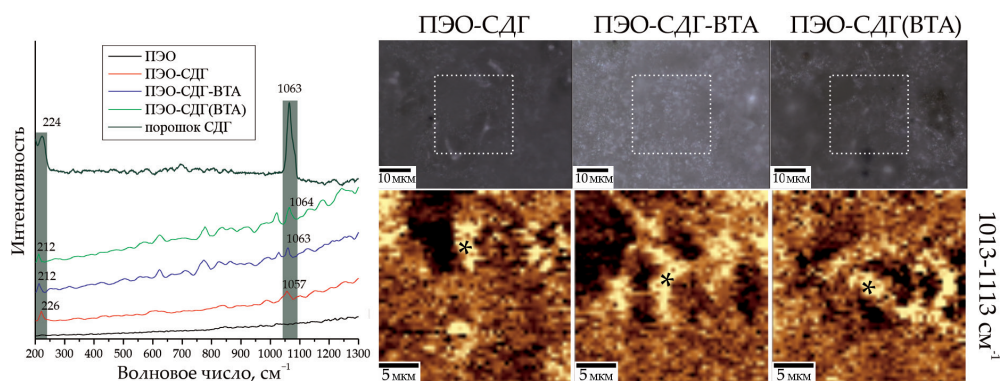


Рис. 3.34. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения СДГ (2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне 1013–1113 см^{-1} , соответствующем характеристическому пику карбонат-аниона в СДГ) для исследуемых образцов. Спектры сняты в точке, отмеченной на 2D-карте

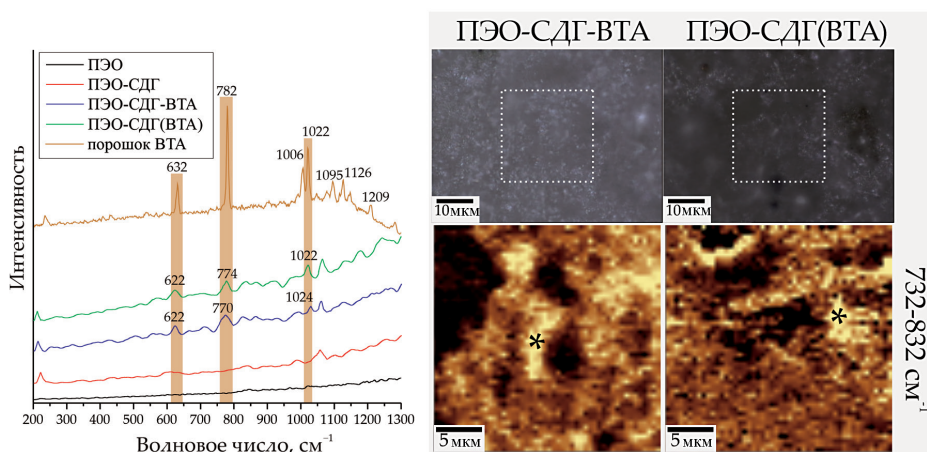


Рис. 3.35. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения ВТА (2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне 732–832 см^{-1} , соответствующем характеристическому пику для бензотриазола) для исследуемых образцов. Спектры сняты в точке, отмеченной на 2D-карте

Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры комбинационного рассеяния сформированных антикоррозионных слоев были записаны в диапазоне от 100 см^{-1} до 1400 см^{-1} с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для анализа был взят более узкий диапазон с 200 до 1300 см^{-1} . Изображения образца получали с помощью объектива со 100-кратным увеличением (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия). 2500 спектров комбинационного рассеяния были сняты с площади 25 × 25 мкм (50 × 50 спектров). Время интегрирования для получения каждого спектра комбинационного рассеяния составляло 1 с. Вычитание фона и коррекцию базовой линии для полученных спектров выполняли с использованием программного обеспечения Origin. Карты распределения СДГ и ВТА по поверх-

ности образцов были построены при анализе спектров в диапазоне волновых чисел, соответствующем характеристическому для устанавливаемого вещества пику.

На спектре комбинационного рассеяния образца СДГ-р (рис. 3.34) установлено два характеристических для данной структуры пика. Пик при 234 см^{-1} связан с валентными колебаниями связи М–О, а пик высокой интенсивности при 1063 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} .

Анализ спектра порошка бензотриазола выявляет характерные для данного ингибитора линии (рис. 3.35). Интенсивный пик при 782 см^{-1} соответствует «дышащим» колебаниям (“breathing” vibrations) связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца. Пики при 1006 см^{-1} и 1022 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей, вызванными растяжением скелетных связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце, а также $\delta(\text{CH})$ [410,411]. Пики при 1095 см^{-1} и 1126 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно. Узкий пик при 1209 см^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Пик при 632 см^{-1} описывает крутильные колебания связей триазольного цикла [410–412].

Для оценки распределения СДГ (рис. 3.34) и ВТА (рис. 3.35) на поверхности защитных слоев был использован фильтр в области выраженных характеристических пиков для СДГ ($1013\text{--}1113\text{ см}^{-1}$) и ВТА ($732\text{--}832\text{ см}^{-1}$). Полученные карты отражают интенсивное распределение этих компонентов по поверхности покрытия, и только на нескольких участках была установлена их невысокая концентрация. О наличии СДГ свидетельствует интенсивный пик при 1063 см^{-1} , соответствующий симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} , и пик при 224 см^{-1} , отвечающий за валентные колебания связи М–О. Кроме того, было установлено присутствие бензотриазола на поверхности образцов ПЭО-СДГ- ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) с отчетливыми пиками при 632 , 782 и 1022 см^{-1} . Эти пики связаны с крутильными колебаниями связей в триазольном кольце, «дышащими» колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце и растяжением скелетных связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце соответственно.

Электрохимические свойства покрытий

Испытания методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии проводили с помощью электрохимической системы Versastat MC (Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3,5% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 см^2 . В качестве противоиэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод с потенциалом $0,197\text{ В}$ относительно нормального водородного электрода. Перед электрохимическими измерениями образцы выдерживали в электролите в течение 60 мин для стабилизации электродного потенциала.

Потенциодинамическую поляризацию (PDP) проводили со скоростью развертки 1 мВ/с . Образец был поляризован в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $-0,25\text{ В}$ до $+0,7\text{ В}$. Потенциал коррозии (E_c), плотность тока коррозии (I_c), анодный (β_a) и катодный (β_c) тафелевские углы наклона определяли с помощью алгоритма оптимизации Левенберга–Марквардта (LEV) путем моделирования этих параметров с применением уравнения Батлера–Фольмера (1.5).

Данный подход целесообразен для установления электрохимических параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов [4,102]. Используемый для моделирования диапазон потенциалов составлял от $-0,15$ В до $+0,15$ В в зависимости от E_C . Поскольку экстраполяция анодной поляризационной кривой не всегда рекомендуется для описания коррозионного поведения магниевых сплавов, особенно при нанесении ПЭО-покрытий, I_C также определяли в точке пересечения экстраполированного участка катодной поляризационной кривой с прямой горизонтальной линией, проведенной через E_C [313,449,450]. Для расчета поляризационного сопротивления (R_p) было использовано уравнение (3.3). Для определения данного параметра был проведен отдельный эксперимент методом линейного поляризационного сопротивления [451,452]. Образцы были поляризованы от $(E_C - 0,02)$ В до $(E_C + 0,02)$ В со скоростью развертки $0,167$ мВ $\cdot$ с $^{-1}$.

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (3.3)$$

Результаты оценки защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации представлены на **рис. 3.36** и в **табл. 3.16**. По данным, полученным с помощью алгоритма LEV, плотность тока коррозии (I_C) снизилась по сравнению с базовым ПЭО-слоем в 4 и 29 раз для покрытий, содержащих СДГ, импрегнированные бензотриазолом, при использовании двухступенчатой и одноступенчатой обработки соответственно. Кроме того, поляризационное сопротивление (R_p) имело наибольшее значение для образца ПЭО-СДГ(Б) (табл. 3.16). Электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции (табл. 3.16, в скобках), согласуются с данными, рассчитанными с помощью алгоритма LEV. Наименьшее значение плотности тока коррозии зарегистрировано также для образца ПЭО-СДГ(Б).

Для оценки защитных свойств сформированных покрытий были сняты импедансные спектры. Частотный диапазон при снятии EIS-спектров варьировал от 100 кГц

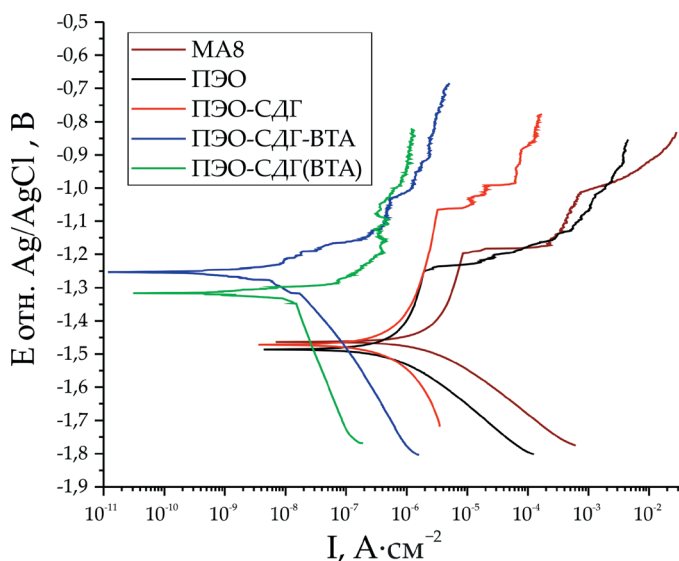


Рис. 3.36. PDP-кривые для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

Таблица 3.16

Рассчитанные электрохимические параметры для исследуемых образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl

Образец	β_a , (мВ)	β_c , (мВ)	E_C , В отн. Ag/AgCl	I_C , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
МА8	43,3	169,9 (140,9)	-1,51 (-1,52)	$1,7 \cdot 10^{-5}$ ($1,1 \cdot 10^{-5}$)	$8,7 \cdot 10^2$	$2,68 \cdot 10^3$
ПЭО	97,2	251,6 (236,8)	-1,41 (-1,40)	$4,1 \cdot 10^{-7}$ ($3,4 \cdot 10^{-7}$)	$7,4 \cdot 10^4$	$8,37 \cdot 10^3$
ПЭО-СДГ	135,3	543,7 (327,2)	-1,42 (-1,40)	$3,5 \cdot 10^{-7}$ ($1,7 \cdot 10^{-7}$)	$1,4 \cdot 10^5$	$2,02 \cdot 10^4$
ПЭО-СДГ-Б	93,4	183,8 (246,4)	-1,25 (-1,25)	$8,8 \cdot 10^{-8}$ ($1,3 \cdot 10^{-8}$)	$2,9 \cdot 10^6$	$6,56 \cdot 10^4$
ПЭО-СДГ(Б)	65,5	484,2 (398,3)	-1,32 (-1,34)	$1,4 \cdot 10^{-8}$ ($1,0 \cdot 10^{-8}$)	$3,4 \cdot 10^6$	$8,48 \cdot 10^5$

Примечание. В скобках приведены электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции.

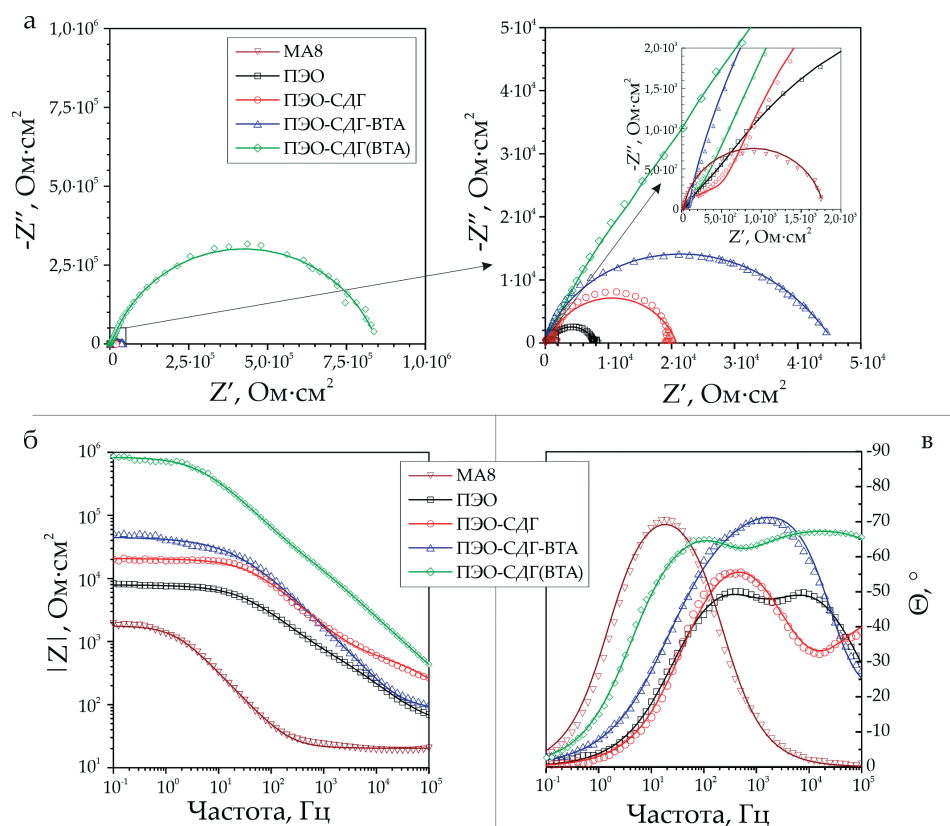


Рис. 3.37. EIS-спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (изменение модуля импеданса (б) и фазового угла (в) от частоты) для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl

до 100 мГц с использованием логарифмической развертки (10 точек на декаду). Эксперимент проводился в течение 24 ч.

Из анализа диаграмм Найквиста и Бode (рис. 3.37) следует, что ПЭО-СДГ(Б) после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl обладает самыми высокими защитными свойствами среди всех образцов. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}}$) составило $8,48 \cdot 10^5$ Ом·см². Все EIS-спектры для образцов с защитными покрытиями были моделированы с использованием эквивалентной электрической схемы, изображенной на рисунке 3.12д. ЭЭС для данных образцов включает сопротивление электролита (R_s), элементы R_1 – CPE_1 , которые описывают сопротивление внешнего (пористого) слоя (включая СДГ-структуры, образующиеся на поверхности и в порах ПЭО-покрытия), и геометрическую емкость всего покрытия, а также элементы R_2 – CPE_2 , характеризующие внутренний беспористый подслой покрытия, а именно его сопротивление и емкость. Вместо идеальной емкости использовался элемент CPE из-за неоднородности формируемых покрытий. Следует отметить, что высокое значение модуля импеданса на

Таблица 3.17

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС при выдержке образцов с покрытием, полученным одностадийным и двухстадийным импрегнированием СДГ в 3,5% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	$Q_1 \cdot 10^7$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_2 \cdot 10^7$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
ПЭО-СДГ-Б						
0,3	2,44	0,749	822	4,64	0,796	47 155
2,3	2,88	0,707	699	4,25	0,898	93 509
4,3	2,13	0,717	616	4,27	0,890	117 330
6,3	2,19	0,719	531	4,65	0,891	89 768
8,4	2,89	0,703	513	5,36	0,871	73 500
10,4	2,12	0,730	475	4,87	0,874	67 434
12,4	2,42	0,731	489	5,08	0,882	56 620
14,4	3,42	0,723	509	4,98	0,881	56 620
16,5	4,59	0,704	465	5,87	0,865	47 683
18,5	3,94	0,726	385	6,27	0,859	44 620
20,5	4,30	0,736	398	6,46	0,856	54 270
22,6	3,38	0,754	317	7,22	0,835	49 933
ПЭО-СДГ(Б)						
0,3	0,83	0,769	82 259	0,11	0,911	766 460
2,3	1,77	0,722	7 973	0,14	0,960	236 000
4,3	2,03	0,723	4 739	0,32	0,917	158 350
6,3	1,75	0,752	4 989	0,35	0,953	192 360
8,4	3,60	0,699	2 888	1,10	0,971	81 864
10,4	7,18	0,677	599	3,20	0,964	107 690
12,4	3,51	0,736	525	3,21	0,958	66 226
14,4	5,56	0,707	545	3,25	0,929	79 158
16,5	4,52	0,727	468	4,10	0,886	64 400
18,5	4,35	0,732	414	5,94	0,849	72 687
20,5	2,84	0,749	348	7,01	0,770	65 609
22,6	2,56	0,759	330	9,75	0,785	59 870

частоте 100 кГц, связанное с сопротивлением электролита, можно объяснить высокоразвитой поверхностью покрытий с СДГ, обладающих многоуровневой шероховатостью.

Импедансные спектры для всех образцов записывались каждые 2 ч в течение 24 ч. Однако чтобы показать различия в защитных свойствах и морфологии СДГ-содержащих покрытий, пропитанных ВТА разными методами, в **табл. 3.17** представлены расчетные параметры только для ПЭО-СДГ-Б и ПЭО-СДГ(Б). Для образца ПЭО-СДГ-Б поляризационное сопротивление (R_1+R_2) увеличивается до максимального значения в течение 4,3 ч выдержки. Затем этот параметр снижается до более высокого, чем в начале эксперимента, уровня сопротивления (**рис. 3.38**). Осциллирующее поведение наблюдается в случае образца ПЭО-СДГ(Б), для которого сумма R_1 и R_2 уменьшается в течение 4,3 ч выдержки, а затем, спустя 6,3 ч пребывания в агрессивной среде, увеличивается. Эта тенденция сохраняется на протяжении всего времени эксперимента.

Полученные результаты указывают на то, что эффективность ингибитора в сформированных защитных слоях варьирует в зависимости от метода импрегнирования СДГ-структур. Это связано с тем, что ВТА может не только проникать в структуру СДГ, но и адсорбироваться на поверхности слоистых двойных гидроксидов. В случае одностадийного формирования импрегнированного СДГ максимальная активность ингибитора проявляется в первые часы после выдержки образца. РФЭС-анализ (**табл. 3.15**) позволил установить более высокую концентрацию ВТА на поверхности СДГ для этого образца по сравнению с образцом ПЭО-СДГ-Б, сформированным в результате двухстадийного процесса. В результате контакта материала с агрессивной средой происходит выход ингибитора (десорбция) с поверхности защитного слоя, и более выражена способность к самовосстановлению в начальной стадии выдержки образца, что подтверждается изменением параметра R_1+R_2 . Следует отметить, что начальное поляризационное сопротивление покрытия ПЭО-СДГ(Б) в 90 раз превышало значение данного параметра для образца с базовым ПЭО-слоем. Параметры Q (коэффициент CPE) и n (экспоненциальный коэффициент CPE) незначительно изменяются в процессе выдерж-

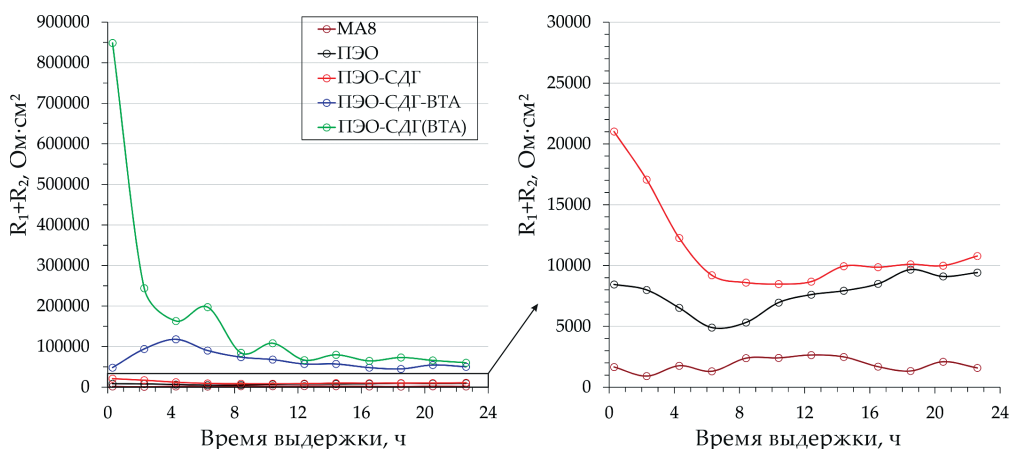


Рис. 3.38. Изменение значений R_1+R_2 , рассчитанных для исследуемых образцов (для сплава МА8 без покрытия моделирование импедансных спектров осуществлялось при использовании ЭЭС с одной R_1-CPE_1 -цепочкой)

ки образцов. Однако финальные значения Q_1 и Q_2 возрастают по сравнению с исходной величиной. Вероятно, это связано с частичной деградацией покрытия и уменьшением его толщины. Погрешности при расчете параметров элементов ЭЭС были $<5\%$. Величина хи-квадрата составила около $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$.

Локальные электрохимические исследования

Исследования коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне проведены с использованием локальных сканирующих методов – метода сканирующего вибрирующего зонда (scanning vibrating electrode technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (scanning ion-selective technique, SIET), входящими в состав системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США). Для проведения локальных измерений участок исследуемого образца изолировали пчелиным воском. Активная площадь образца составляла около 3 мм^2 и включала два искусственно созданных дефекта, выполненных на станке с ЧПУ, оснащенной сверлом с диаметром 300 мкм (Pi Di Precision, Китай). Подробная методология проведения SVET/SIET-тестов представлена в работах [82, 100, 125].

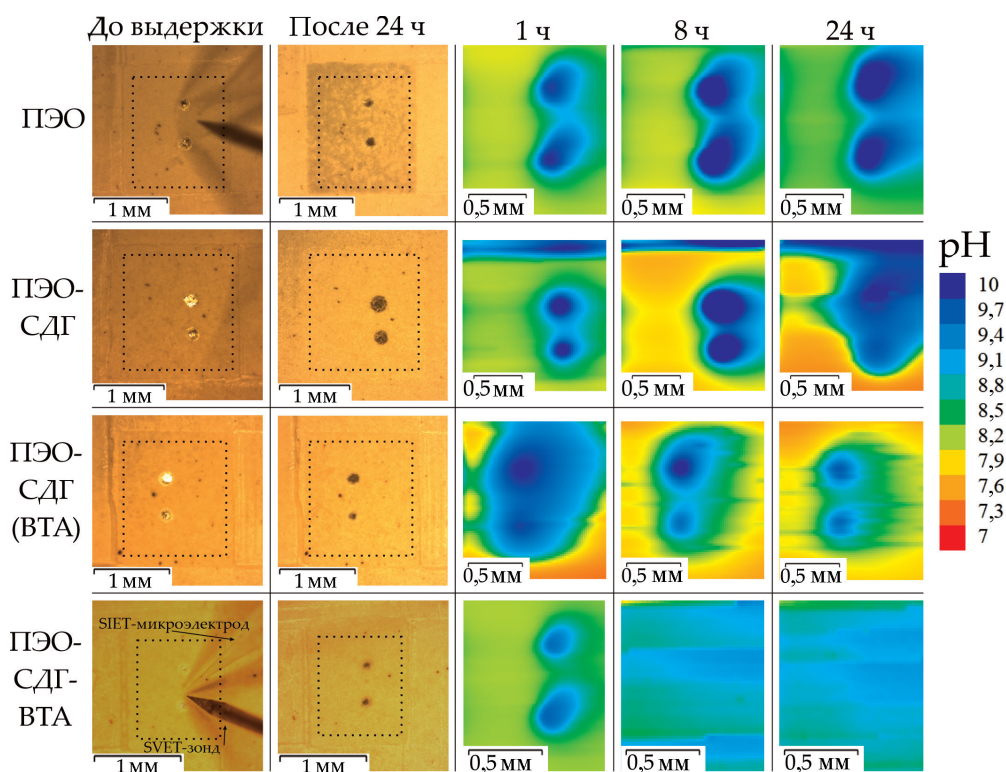


Рис. 3.39. Распределение локального pH (SIET-карты) на поверхности защитных покрытий с искусственно созданными дефектами, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

Сканирование выбранного участка поверхности с использованием SVET-электрода позволяет получить данные об изменении величины локальной плотности тока на границе раздела фаз электрод/электролит, обусловленной формированием микрогальванических пар на поверхности исследуемого материала. Измерения SVET проводились с использованием платиново-иридиевого зонда с диаметром сферического кончика, покрытого платиновой чернью, 10 мкм. Учитывая шероховатость поверхности и неоднородность сформированных покрытий, SVET-зонд был расположен на расстоянии 105 ± 5 мкм над поверхностью. Частота вибрации электрода составила 320 Гц (направление оси z) и 120 Гц (направление оси x). Амплитуда вибрации была установлена на уровне 20 мкм.

Принцип работы SIET базируется на методе микропотенциометрии. Метод сканирующего ионоселективного электрода регистрирует изменения концентрации ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ – в зависимости от вида используемой ионоселективной мембраны) в растворе на границе с поверхностью исследуемого электрода (образца). Для локальных SIET-измерений использовался сканирующий ионоселективный (H^+) микроэлектрод, расположенный на расстоянии 55 ± 5 мкм над поверхностью образца. Длина колонки с ионоселективной мембраной составляла 50–60 мкм. SIET-электрод калибровали в растворе NaCl с фиксированным значением pH согласно уравнению Нернста, с углом

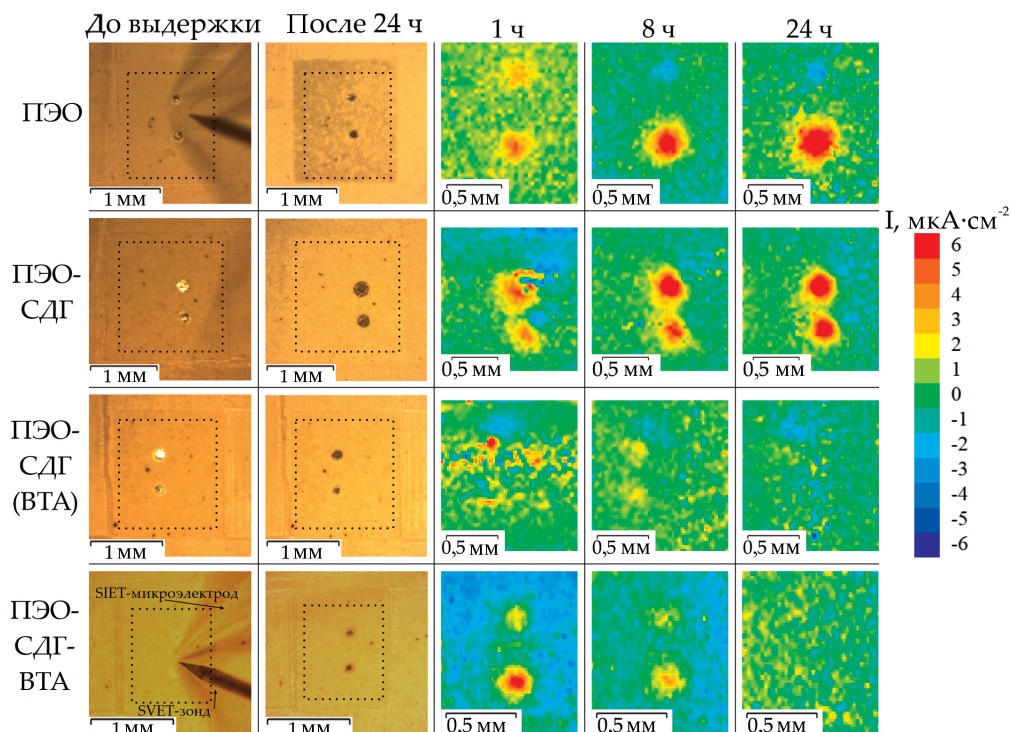


Рис. 3.40. Распределение локальной плотности тока (SVET-карты) для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

наклона $58,0 \pm 0,6 \text{ мВ} \cdot \text{рН}^{-1}$. Для сканирования поверхности образца использовалось программное обеспечение LV-4 (ScienceWares, США). При проведении квазиодновременных испытаний SVET-зонд располагался относительно SIET-электрода на расстоянии: 50 мкм по оси x , 25 мкм по оси y и 60 мкм по оси z . Такое расположение электродов друг относительно друга было реализовано для предотвращения возможного смешивания электролита и выхода из строя стеклянного SIET-электрода из-за разнонаправленной вибрации SVET-зонда. Электролит обновляли каждые 4 ч для обеспечения стабильного значения проводимости среды на уровне 25,6 мСм/см. SIET-электрод обновляли после каждого эксперимента во избежание загрязнения кончика капилляра продуктами коррозии. Весь эксперимент длился 24 ч, каждое сканирование состояло из 41×41 шагов электродов (в плоскости x – y).

На каждом типе покрытия были сформированы два искусственных дефекта для имитации локальных повреждений и изучения процесса самовосстановления. Для образца с ПЭО-покрытием на карте распределения рН (рис. 3.39) в области дефекта обнаруживаются участки локального повышения водородного показателя (область, отмеченная синим цветом), площадь которых со временем увеличивается, что указывает на интенсивный коррозионный процесс. Это защелачивание является результатом протекания катодной реакции при коррозии магния, характеризующейся выделением H_2 и OH^- . Карта распределения локальных значений плотности тока (рис. 3.40, образец ПЭО) отражает расширение анодной зоны (область, отмеченная красным цветом) внутри области дефекта с течением времени выдержки образца. Аналогичные наблюдения были сделаны для образца ПЭО-СДГ. SVET- и SIET-карты отображают увеличение площади зоны с высокими значениями локального рН и локальной плотности тока. Поскольку в составе защитных покрытий нет веществ, снижающих интенсивность коррозионного процесса после образования дефектов, образцы начинают активно разрушаться. Напротив, для образцов, содержащих ингибитор коррозии, наблюдалось снижение локальных

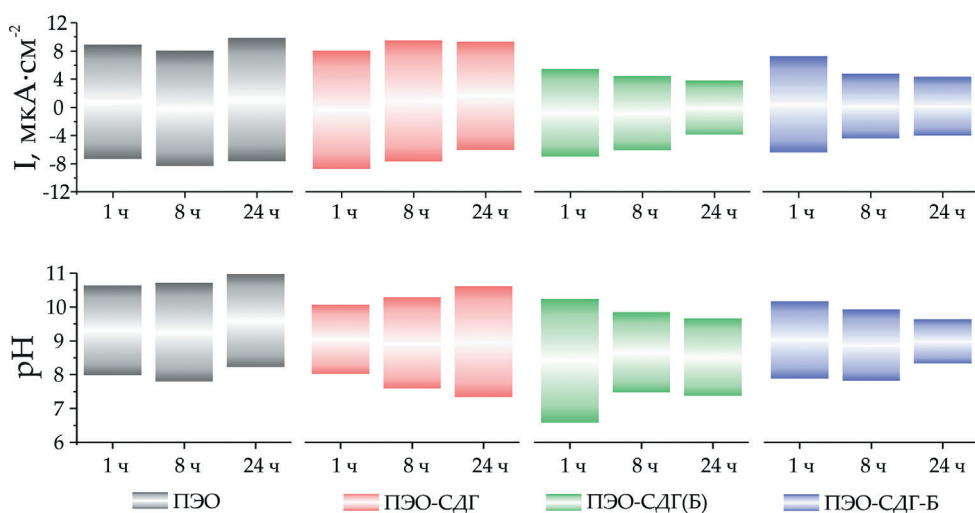


Рис. 3.41. Изменение локального рН и локальной плотности тока для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий при выдержке в 3,5% растворе NaCl

токов и уменьшение площади щелочной области внутри дефекта при выдержке образцов в коррозионной среде. В случае образца ПЭО-СДГ(Б) изменения pH и локальной плотности тока более выражены в сравнении с ПЭО-СДГ-Б. Снижение электрохимической активности области с высоким локальным pH и плотностью анодного тока в зоне дефектов происходит через 8 ч выдержки.

Полученные с помощью локальных сканирующих электрохимических методов результаты обобщены в виде гистограммы (рис. 3.41), отражающей минимальные и максимальные значения локального pH и локальной плотности тока для каждого образца. Изменение во времени этих параметров свидетельствует о пассивации образцов с покрытиями, содержащими ингибитор. Для образцов же, не содержащих ВТА, интенсивность коррозионной активности возрастает со временем выдержки.

Скорость коррозионной деградации образцов

Скорость коррозии определяли *волюмометрическим и гравиметрическим методами* в 3,5% растворе NaCl в течение 7 сут. Скорость коррозии по изменению удельного объема выделившегося водорода, P_H , рассчитывали по уравнению (1.1). Скорость коррозии при использовании гравиметрического метода, P_W , рассчитывали по уравнению (1.2).

На рис. 3.42 представлено изменение удельного объема выделившегося водорода в процессе коррозии образца при выдержке в 3,5% растворе NaCl. Данные для образца из сплава магния МА8 без покрытия приведены для сравнения. Наиболее интенсивное выделение водорода (среди образцов с защитными покрытиями) было установлено для сплава с ПЭО-покрытием. Небольшое замедление на 5-е сутки выдержки может быть связано с образованием пленки из продуктов коррозии – гидроксида магния. Тенденция изменения удельного объема H_2 для ПЭО-СДГ схожа с образцом ПЭО. Небольшое снижение скорости коррозии для образца ПЭО-СДГ, зарегистрированное между 4-ми

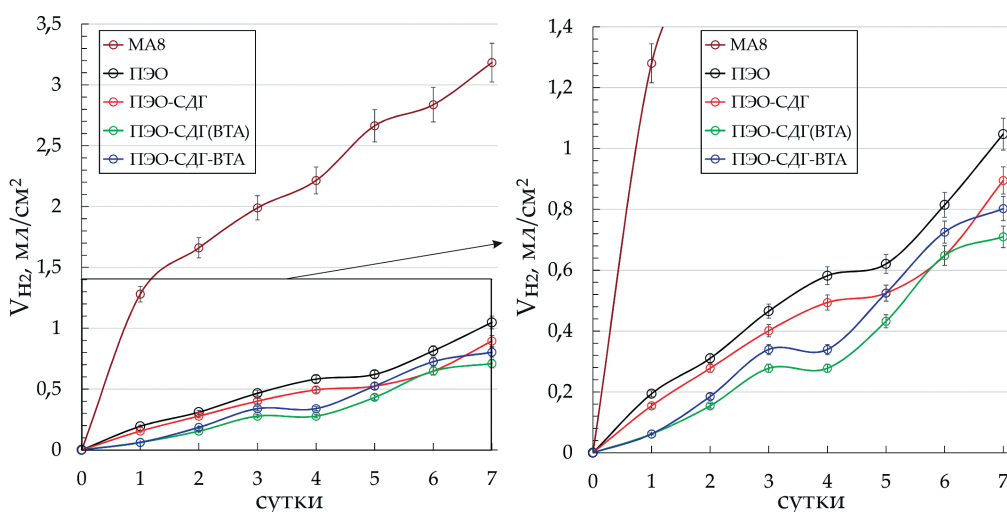


Рис. 3.42. Изменение удельного объема выделившегося водорода в течение 7 сут выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl

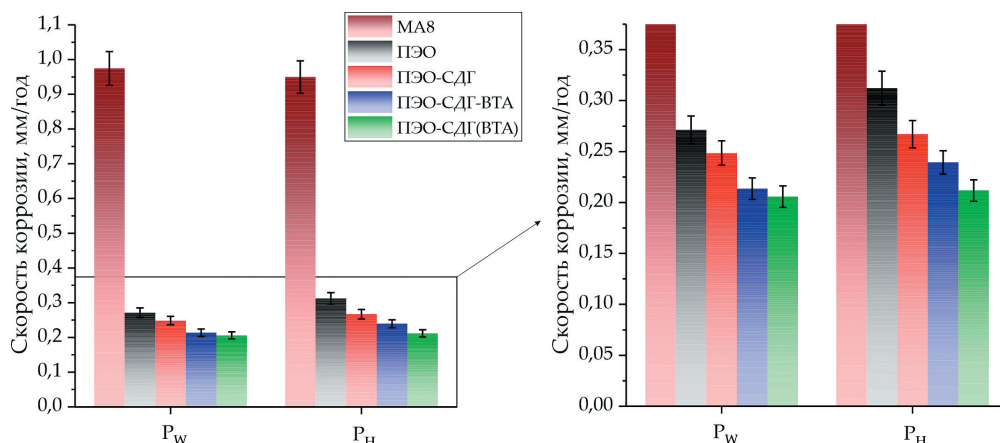


Рис. 3.43. Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_w) и волюмометрическим (P_H) методами, после 7 сут выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl

и 6-ми сутками выдержки, можно объяснить положительным действием карбонат-ионов, диффундирующих из структуры гидроталькита.

Коррозионное поведение образцов ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО-СДГ-Б в 3,5% растворе NaCl было сходным. На 4-е и 7-е сутки интенсивность выделения водорода снижалась, что может быть следствием активного действия ингибитора.

Изменение значений скорости коррозии, оцененной с использованием двух разных методов (волюмометрического и гравиметрического, **рис. 3.43**), отражает устойчивую тенденцию к снижению данного параметра для исследуемых образцов в следующей последовательности: ПЭО→ПЭО-СДГ→ПЭО-СДГ-Б→ПЭО-СДГ(Б). Скорость коррозии для ПЭО-СДГ(Б) была примерно на 30 % ниже, чем для образца ПЭО (значения P_H составили 0,21 мм/год и 0,31 мм/год для образцов ПЭО-СДГ(Б) и ПЭО соответственно).

3.2.2 Механизм активной антикоррозионной защиты сплава с СДГ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом

На основе анализа полученных экспериментальных данных предложен механизм процесса самовосстановления покрытия, содержащего пленку из слоистых двойных гидроксидов, пропитанную ингибитором (ПЭО-СДГ(Б)). Для сравнения приведена модель коррозионной деградации сплава с базовым ПЭО-слоем.

Инициация коррозии происходит в области образования дефекта композиционного покрытия, состоящего из ПЭО-слоя и СДГ-слоя, импрегнированного бензотриазолом (**рис. 3.44, Ia**). При контакте зоны дефекта с агрессивной средой происходит локальное подщелачивание среды и растворение магния, согласно реакциям (1.8) и (1.7) (**рис. 3.44, Па**).

Во время коррозионного процесса анион бензотриазола $(C_6H_4N_3)^-$ (обозначен как $(BTA-H)^-$) диффундирует и образует комплекс $Mg(C_6H_4N_3)_2$ (обозначен как $Mg(BTA-H)_2$) в зоне дефекта, согласно реакциям (3.4, 3.5) (как показано на **рис. 3.44, Па**). Молекулы

ВТА и комплекс $\text{Mg}(\text{BTA-H})_2$ образуют участки, на которых происходит активация образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (реакция (1.10)) (рис. 3.44, IIIa).



Аналогичный процесс происходит при возникновении дефекта в базовом ПЭО-покрытии, не содержащем СДГ и ингибитора (рис. 3.44, Iб). В дефекте ПЭО-покрытия инициируется процесс деградации магниевого сплава (рис. 3.44, Iб), в результате чего формируется некристаллический и неплотный слой гидроксида магния (рис. 3.44, IIIб). В образце же ПЭО-СДГ(Б) (рис. 3.44, IIIa) образуется более компактный и кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Следовательно, кристаллизация продуктов коррозии происходит с большей скоростью, что приводит к более эффективному заживлению дефектного участка поверхности [10,58,435,453]. Возможное образование комплекса $\text{Mg}(\text{BTA-H})_2$ (реакция 3.5) также может препятствовать снижению коррозионной активности образца с ингибиторсодержащим покрытием.

Следует отметить, что в научной литературе описаны способы формирования ПЭО-покрытий на сплаве МА8 [2,6,29] и других сплавах магния [454–458], обладающих более высокими антикоррозионными свойствами по сравнению с защитными слоями, представленными в этом разделе. В некоторых из этих работ базовое ПЭО-покрытие было усовершенствовано с использованием полимерных материалов. Однако

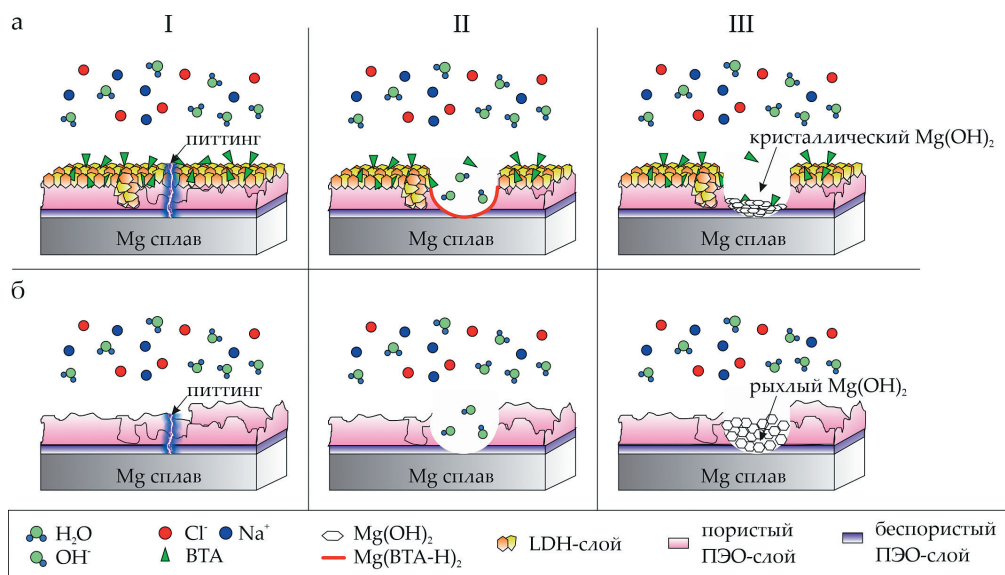


Рис. 3.44. Механизм коррозионной деградации магниевого сплава с ПЭО-СДГ(Б)-покрытием (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициируется коррозионный процесс, приводящий к растворению магневой матрицы (а, б); ВТА диффундирует в дефектную зону с возможным образованием $\text{Mg}(\text{BTA-H})_2$ (а); III – молекулы ВТА и слой $\text{Mg}(\text{BTA-H})_2$ ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (а); рыхлые продукты $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуются в зоне дефекта базового ПЭО-покрытия (б)

при выдержке образцов с такими защитными слоями в агрессивных средах неизбежно происходит ухудшение антикоррозионных характеристик ПЭО-слоя. Поэтому нашей целью было создание на образце с ПЭО-покрытием дополнительного барьерного слоя, который одновременно служил бы контейнером для ингибитора, обеспечивая активную защиту материала от коррозии. Представленный в данном разделе метод формирования СДГ может быть использован для улучшения защитных свойств других систем ПЭО-покрытий, разработанных для магниевых сплавов, в том числе слоев с высокими исходными значениями коррозионной стойкости. Такой подход позволяет обеспечить длительную антикоррозионную защиту магния и его сплавов, что расширяет возможности применения этого материала в различных областях промышленности и медицины. Следующим шагом в данном исследовании является разработка полимерсодержащих покрытий на основе интеркалированной системы ПЭО-СДГ или ПЭО-слоев, содержащих наноконтейнеры иного типа, импрегнированные ингибитором коррозии.

3.3. Галлуазитсодержащие защитные слои, импрегнированные ингибитором коррозии

Развитие биомедицинских технологий, в частности биоинженерии, направлено на разработку и исследование новых объектов и конструкций для компенсации пониженных либо утраченных физиологических функций. В настоящее время широко исследуются перспективы применения биорезорбируемых материалов в медицинской практике. Использование биомедицинских изделий из магния и его сплавов ограничено в связи с повышенной активностью данного материала (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет $-2,41$ В), склонностью к неоднородной деградации и высвобождению водорода в процессе коррозии. Комплексный подход к подбору состава сплава и способов обработки поверхности открывает перспективу изготовления временного, работающего под нагрузкой, биорезорбируемого имплантата для остеосинтеза. Использование такого устройства позволит избежать повторного хирургического вмешательства, при этом обеспечит механическую целостность имплантата в течение всего периода заживления, стимуляцию процесса остеосинтеза, снижение скорости высвобождения водорода в процессе разрушения, а также полную беспрепятственную абсорбцию продуктов деградации материала [169].

Как было показано в литературе и наших исследованиях, среди прочих методов защиты магния и его сплавов от коррозии плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) отличается простотой, технологичностью, функциональностью, а также возможностью формирования поверхностных слоев с широким диапазоном состава и свойств [167]. Оптимизация состава электролита и режима формирования гетерооксидных покрытий направлена на улучшение барьерных свойств материала, повышение его биосовместимости и придание биоактивности [169]. Развитый рельеф ПЭО-покры-

тия с наличием пор и микродефектов в совокупности с его гидрофильными свойствами способствуют адгезии и пролиферации клеток костной ткани. Тем не менее, в некоторых случаях уровня коррозионной защиты ПЭО-покрытия недостаточно, поскольку дефекты барьерного слоя могут стать участками инициации и развития коррозионных процессов при контакте с хлоридсодержащими средами. Для улучшения уровня электрохимической защиты и обеспечения контролируемой равномерной коррозионной деградации поверхность ПЭО-слоя необходимо модифицировать с использованием безвредных для человека защитных агентов.

Известно, что эффективным и простым методом защиты электрохимически активных материалов является формирование ингибиторсодержащих поверхностных слоев [459]. В разделе 3.1 была показана эффективность введения бензотриазола в состав защитных композиционных полимерсодержащих покрытий (КП) на магниевом сплаве МА8. Установлено, что формирование гибридных покрытий, содержащих ВТА в концентрации 0,1 М и поликапролактон (6 масс.%), способствует увеличению $|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$ более чем на 2 порядка в сравнении с КП без ингибитора при выдержке в 0,9% растворе хлорида натрия [18]. Также было выявлено, что импрегнирование базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии без дальнейшего запечатывания полученных микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом не обеспечивает длительную антикоррозионную защиту, а также снижает эффективность самозалечивания. Это ограничивает контроль скорости резорбции магния и его сплавов. Значит, необходимо создать подходящую структуру ингибиторсодержащего покрытия, обеспечивающую направленный выход вещества для эффективной защиты материала от коррозионного воздействия.

В настоящее время в качестве наноконтейнеров для различных агентов изучается возможность применения нанотрубок галлуазита (ГНТ). В работе [460] проводили загрузку нанотрубок смесью ингибиторов – бензоата натрия, бензотриазола и лауриновой кислоты. Добавление заполненных ингибиторами ГНТ в состав эпоксидных покрытий (ЭП) на низкоуглеродистой стали способствует существенному повышению коррозионной стойкости образцов в сравнении с данными, полученными для ЭП без ингибиторсодержащих нанотрубок.

Авторами [461] представлен способ нанесения на сплав магния AZ91D золь-гель покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита, загруженные смесью нитрата церия и н-пропоксида циркония. Увеличение емкости нанотрубок достигалось путем травления в 1 М растворе серной кислоты. Дополнительно для ограничения выхода ингибитора были сформированы полимерные микрокапсулы на концах ГНТ. На основании комплексного анализа защитных свойств полученных покрытий методами гравиметрии, SVET (сканирующего вибрирующего электрода), EIS (электрохимической импедансной спектроскопии) и PDP (потенциодинамической поляризации) было установлено значительное повышение уровня коррозионной защиты самозалечивающихся покрытий в сравнении с золь-гель матрицей без ингибитора.

По данным исследования [462], заполнение галлуазитных нанотрубок салициловой кислотой и диклофенаком натрия позволяет осуществить функцию направленной доставки лекарственных веществ. Авторами исследования [463] показано, что зеино-вые пленки с ГНТ, загруженными эфирным маслом карвакрола, обеспечивали высокую эффективность бактерицидной защиты против таких бактерий, как *Escherichia coli*

и *Staphylococcus aureus*, и могут быть использованы в качестве антимикробного компонента упаковки пищевых продуктов для сохранения их качества.

Авторами [464] описывается способ формирования на магниевом сплаве AZ31 покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) в электролите, содержащем нанотрубки галлуазита, загруженные 2-аминобензимидазолом. Электрохимическая импедансная спектроскопия, а также ускоренные климатические испытания в камере соляного тумана показали, что МДО-покрытия с загруженными ингибитором ГНТ существенно улучшают коррозионную стойкость материала в сравнении с МДО-покрытиями без ГНТ и с МДО-покрытиями с ГНТ без ингибитора. Работа [465] посвящена исследованию защитных свойств сформированных на стали композиционных покрытий на основе полиолефина, содержащих галлуазитные нанотрубки, загруженные додецилсульфатом натрия и модифицированные оксидом церия CeO_2 . Электрохимические испытания методом EIS после 30 дней выдержки исследуемых образцов в 3,5% растворе NaCl выявили, что модификация полиолефиновой пленки защитными агентами способствует существенному увеличению стойкости исследуемого материала к коррозии. В работе [10] формировали защитные ПЭО-покрытия на магниевом сплаве AM50 в силикат-фторидных электролитах, содержащих нанотрубки галлуазита без ингибитора, а также ГНТ, загруженные бензотриазолом. Было установлено, что введение галлуазитных нанотрубок, содержащих ингибитор коррозии, не только способствует повышению коррозионной стойкости, но и придает образцам свойство самозалечивания.

Однако при ПЭО, ввиду наличия вблизи разрядных каналов локальных областей с высокой температурой (температура в плазменном канале микроаряда достигает 10 000 K), большая часть ингибитора может сгорать, и эффективность активной коррозионной защиты может быть существенно снижена.

В данном разделе предложен новый способ формирования на магниевом сплаве MA8 защитных покрытий за счет модификации гетерооксидного ПЭО-слоя биорезорбируемым материалом – поликапролактоном с ГНТ, загруженными ингибитором коррозии бензотриазолом. Литературные данные о проведении подобных работ нам неизвестны.

Для проведения исследований использовались пластины магниевом сплава MA8 (в масс. %: Mn – 1,3–2,2; Ce – 0,15–0,35; Zn – до 0,3; Si – до 0,1; Al – до 0,1; Fe – до 0,05; Cu – до 0,05; Ni – до 0,007; Be – до 0,002; Mg – остальное) размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Также испытания проводились на магниевых пластинах, полученных по аддитивной технологии методом лазерной порошковой наплавки (ATMg) [235].

Образцы ATMg были сформированы в Центре лазерных технологий Института автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук по методике, представленной в разделе 3.1. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния MA20 (масс. %: Zn – 1,25; Ce – 0,2; Zr – 0,1; Si – 0,05; Mn – 0,04; Fe – 0,04; Cu – 0,03; Al – 0,02; Ni – 0,005; Be – 0,002; Mg – остальное). Образцы ATMg были получены за 30 проходов лазера (диаметр луча составил 2,5 мм, скорость движения – 5 мм/с, шаг – 0,5 мм, мощность – 240 Вт). Частицы подавались в газовом потоке смеси гелия и аргона. В результате лазерной порошковой наплавки были сформированы образцы размерами $20 \times 20 \times 7$ мм.

Была проведена предварительная обработка образцов для удаления дефектов и создания ровной поверхности при помощи шлифовально-полировального станка Twinprep 5x (Allied High Tech Products, Inc., США) с постепенным снижением размера

зерна абразива шлифовальной бумаги (SiC) до 14 мкм (P1000). После шлифовки образцы были промыты деионизированной водой и высушены при $t = 40^\circ\text{C}$.

Базовый гетерооксидный пористый слой формировали с использованием установки плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с автоматизированным компьютерным управлением. Оксидирование проводили в водном СФ-электролите, содержащем метасиликат натрия (Na_2SiO_3 , 20 г/л) и фторид натрия (NaF, 5 г/л). ПЭО-обработка образцов проходила в биполярном режиме в две стадии. На первой осуществлялась потенциодинамическая поляризация в анодной фазе от 30 до 280 В со скоростью 1,3 В/с и потенциостатическая в катодной фазе при -40 В в течение 200 с. На второй стадии в течение 400 с напряжение анодной фазы снижалось от 280 до 200 В со скоростью 0,2 В/с, а катодной – увеличивалось до -10 В со скоростью 0,075 В/с [18].

Затем на базе полученного гетерооксидного слоя были сформированы композиционные покрытия, содержащие галлуазитные нанотрубки и биорезорбируемый полимерный материал – поликапролактон (ПКЛ), а также гибридные покрытия на основе поликапролактона с ГНТ, загруженными ВТА.

С целью увеличения емкости ГНТ было проведено травление внутренней поверхности нанотрубок в 0,1 М растворе H_2SO_4 в течение 72 ч по методике, представленной в работе [47]. Далее нанотрубки промыли деионизированной водой и обработали в центрифуге в течение 10 мин при частоте вращения 5000 об/мин. В результате были получены нанотрубки с увеличенным внутренним диаметром, в дальнейшем обозначаемые ГНТг.

Для загрузки нанотрубок галлуазита ингибитором коррозии был приготовлен насыщенный водный раствор бензотриазола (16 г/л) при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Водородный показатель раствора доводили до нейтральных значений (7,0–7,2) путем подщелачивания гидроксидом натрия. В полученный раствор добавили нанотрубки в количестве 32 г/л (соотношение с ингибитором 2:1). Суспензию, содержащую ингибитор и ГНТ, перемешивали в течение 24 ч, далее следовала ультразвуковая обработка 15 мин. Дальнейший процесс загрузки проводился с применением трехкратного вакуумирования [466] суспензии в импрегнаторе Erovac (Struers, Дания) с перерывом в 10 мин. Загруженные бензотриазолом ГНТ промывали в деионизированной воде в течение 20 мин. В результате чего получили два типа ингибиторсодержащих галлуазитных нанотрубок: ГНТ+Б и ГНТг+Б.

В раствор для формирования гибридных покрытий в дихлорметан добавляли полученные галлуазитные трубки ГНТ с ВТА и ПКЛ или ГНТг с ВТА и ПКЛ в количестве 5 масс.% каждого агента при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

Модифицирующий слой формировался методом погружения образцов с ПЭО-покрытием в суспензию (содержащую ГНТ+Б+ПКЛ или ГНТг+Б+ПКЛ) с дальнейшей выдержкой в вакууме (0,1–0,2 кПа) для обеспечения наиболее полного заполнения пор гетерооксидного слоя. Гибридные слои наносились двукратно. Все полученные образцы после модификации были высушены в сушильном шкафу при $t = 40^\circ\text{C}$ в течение 24 ч с целью удаления растворителя.

Таким образом, в данных экспериментах были исследованы образцы магниевых сплавов со следующими типами поверхностной обработки:

МА8

Сплав без покрытия

ПЭО

Плазменное электролитическое оксидирование образца сплава МА8

КП-ГНТ	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% ГНТ без ингибитора + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ГП-ГНТ-Б	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
ГП-ГНТ-Б	Двукратная обработка образца с ПЭО-слоем в суспензии 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане
АТМg+ПЭО	Плазменное электролитическое оксидирование образца АТМg
АТМg+ГП-ГНТ-Б	Двукратная обработка образца АТМg с ПЭО-слоем в суспензии: 5 масс.% протравленных ГНТ с бензотриазолом + 5 масс.% поликапролактона в дихлорметане

Поперечные шлифы полученных покрытий изготавливали методом холодной заливки образцов эпоксидной смолой EpoxySet #145-20005 (Allied High Tech Products, Inc., США) в форму FixiForm (Struers A/S, Дания) диаметром 30 мм. Затем образцы обрабатывали на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) при помощи шлифовальных кругов SiC Foil с размером зерна абразива 15 мкм и MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм. Полировку проводили на сукнах MD-Mol при помощи алмазной суспензии DP-Suspension P с размером зерна 3 мкм. В процессе шлифовки и полировки также использовали лубрикант DP-Lubricant Brown. Для финального полирования использовали MD-Chem вместе с коллоидной суспензией OP-S NonDry (1 мкм).

3.3.1 Антикоррозионные покрытия на поверхности сплава МА8 и АТМg

Химический состав и морфология покрытий на сплаве МА8

СЭМ–ЭДС анализ. Морфология и состав поверхности полученных на сплаве МА8 и АТМg покрытий, а также распределение элементов по толщине сформированных поверхностных слоев были определены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием прибора EVO-40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). В качестве примера приведены экспериментальные результаты только для покрытий, сформированных на поверхности сплава МА8.

Базовый ПЭО-слой на поверхности исследуемых материалов представлял собой прочное керамикоподобное покрытие с пористой структурой, подходящей для последующей функционализации (рис. 3.45а). В результате обработки базового ПЭО-слоя погружением в суспензию ГНТ в дихлорметановом растворе поликапролактона формируется более гладкая поверхность (рис. 3.45б). Пористая структурная часть ПЭО-слоя запечатывается биорезорбируемым полимером, обеспечивая снижение деградации ма-

териала. Согласно результатам СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 3.46), в состав ПЭО-покрытия входят магний, кислород, кремний и фосфор, являющиеся макро- и микроэлементами человеческого тела. Приведенные данные свидетельствуют о вероятной биосовместимости полученных гетерооксидных слоев. Анализ СЭМ–ЭДС-изображений указывает на наличие тонкого фторидсодержащего подслоя, вероятно обусловленного образованием фторида магния на границе с подложкой (за счет активации поверхности материала фторидом натрия при оксидировании). Пористая часть оксидного покрытия состоит преимущественно из кремнийсодержащих соединений.

ПЭМ-анализ. Изображения галлуазитных нанотрубок до и после травления в 0,1 М растворе серной кислоты были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа Libra-120 (Carl Zeiss, Inc., Германия). На основании ПЭМ-изображений можно заключить, что в результате обработки увеличился внутренний диаметр ГНТ (за счет стравливания стенки нанотрубки) и, как следствие, была увеличена емкость на-

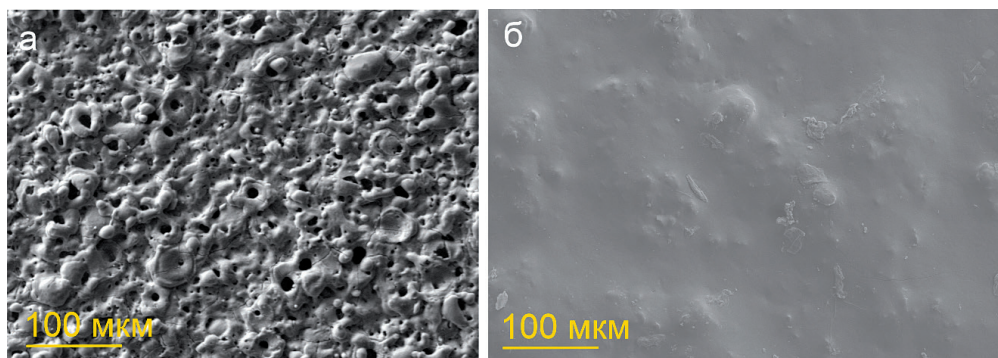


Рис. 3.45. СЭМ-изображение поверхности образцов ПЭО (а) и композиционного покрытия с ГНТ (б)

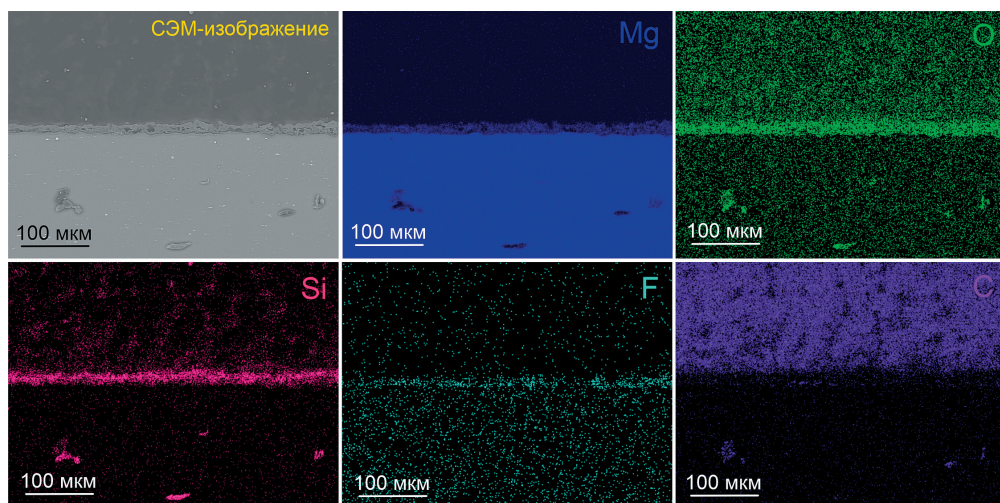


Рис. 3.46. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине образца ПЭО

ноконтейнера для внедрения ингибитора. Таким образом, травление ГНТ способствует загрузке большего количества модифицирующего агента (**рис. 3.47**).

Был проведен *рентгенофазовый анализ* (РФА) порошков ГНТ, ГНТ_т, ГНТ-Б и ГНТ_т-Б и образцов с защитным гибридным покрытием (ГП-ГНТ-Б / ГП-ГНТ_т-Б) на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\beta$ -излучении. Спектры были получены в диапазоне $2\theta = 4^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Сканирование проводили при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

На дифрактограммах порошков ГНТ и ГНТ_т (**рис. 3.48**) кроме галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) зарегистрированы фазы каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и кварца (SiO_2), образующих, соответственно, октаэдрический и тетраэдрический слои минералов каолиновой группы (к которым относится, в частности, галлуазит). Наличие пиков бензотриазола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) по результатам рентгенофазового анализа ГНТ-Б и ГНТ_т-Б свидетельствует об успешной загрузке ингибитором коррозии нанотрубок галлуазита (**рис. 3.48**).

Данные СЭМ–ЭДС-анализа образцов, обработанных полимером с ГНТ, загруженными ингибитором коррозии (ГП-ГНТ-Б, ГП-ГНТ_т-Б), представлены на **рис. 3.49, 3.50**. В составе сформированных гибридных слоев видим большое количество алюминия, кислорода и кремния, являющихся основными элементами галлуазита. Это свидетельствует о равномерном распределении наноконтейнеров, загруженных ингибитором коррозии, в матрице полимерного материала (представляющей верхний слой на поверхности ПЭО-покрытия). В свою очередь на основании анализа карт распределения Al, O и C можно сделать вывод о полном заполнении пор ПЭО-покрытия модифицирующими агентами. Стоит отметить, что невысокая интенсивность распределения азота, представленная на ЭДС-картах образцов с гибридными покрытиями, связана с менее значительным количеством ВТА в составе полимерного слоя в сравнении с Al, C, Si и S. Это объясняется более высоким содержанием ВТА внутри нанотрубок, распределенных в объеме полимерной матрицы. Данный вывод подтверждается более высокой концентрацией азота в верхнем полимерном слое в сравнении с данной величиной для всего объема гибридного покрытия (**табл. 3.18**).

В результате травления ГНТ большее количество ингибитора внедряется в полость нанотрубок, о чем свидетельствует более высокое содержание азота в верхнем слое образца ГП-ГНТ_т-Б в сравнении с ГП-ГНТ-Б.

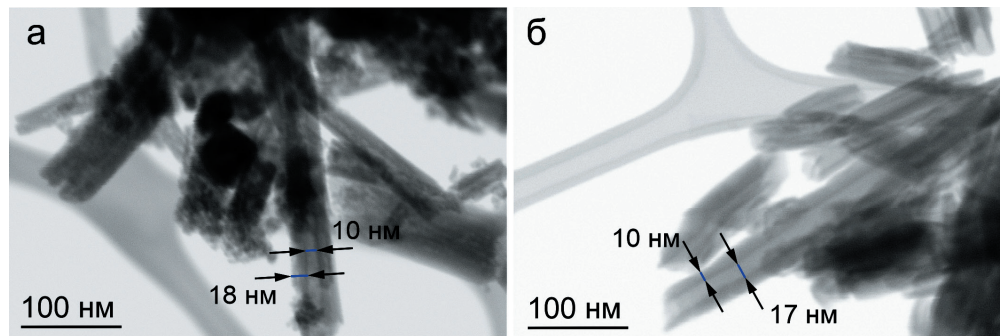


Рис. 3.47. ПЭМ-изображения структуры галлуазитных нанотрубок до (а) и после (б) травления

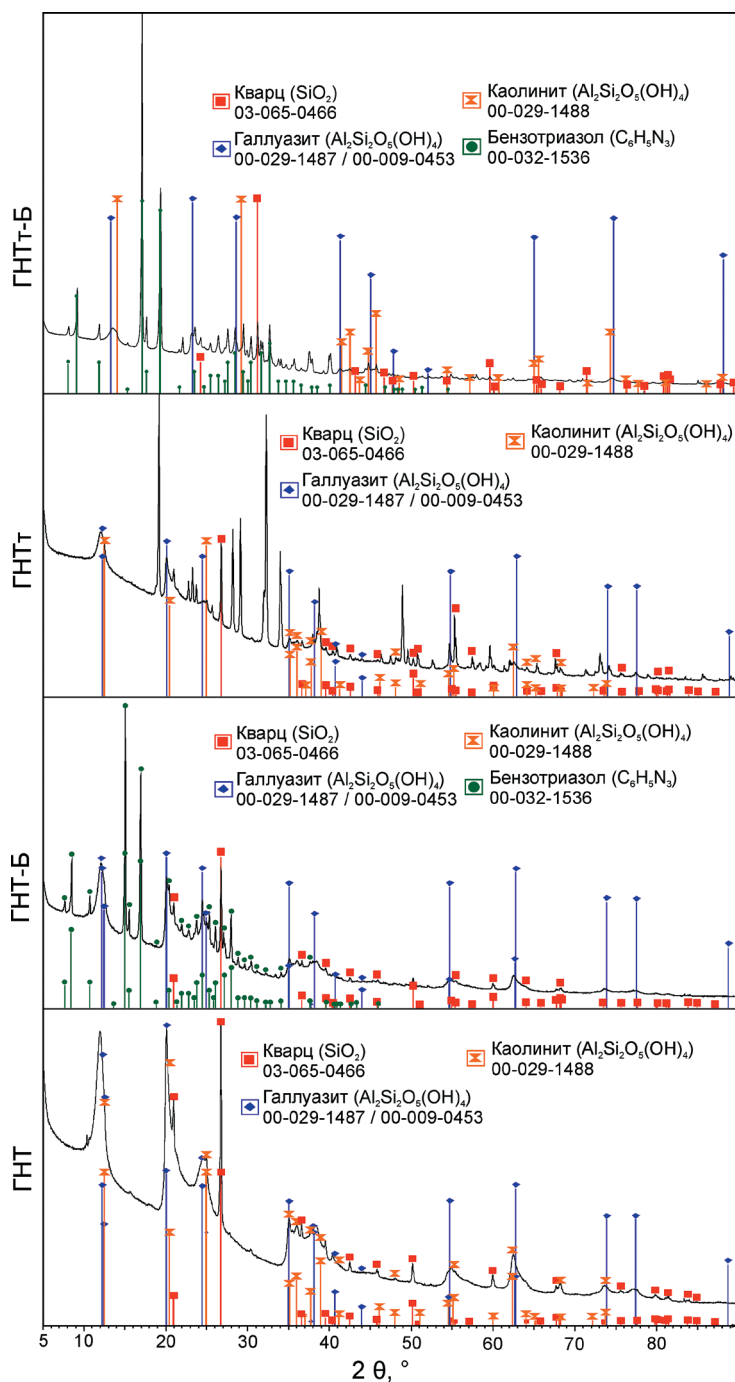


Рис. 3.48. Дифрактограммы галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после травления (ГНТм), а также ГНТ, загруженных бензотриазолом (ГНТ-Б и ГНТм-Б)

Таблица 3.18

Данные энергодисперсионного анализа различных участков поперечных шлифов образцов с гибридными покрытиями при различном увеличении

Образец	Mg	O	Si	Al	N	F
ГП-ГНТ-Б	59,1	30,4	6,6	1,7	1,6	0,6
	0,4	71,2	18,0	5,4	5,0	–
ГП-ГНТ-Т-Б	61,1	28,7	6,3	1,6	1,7	0,6
	60,4	15,8	11,1	4,7	7,1	0,9

Примечание. Области картирования: верхняя строка – все гибридное покрытие + подложка сплава (250х); нижняя строка – верхний полимерный слой гибридного покрытия (1400х) (см. СЭМ–ЭДС-изображения на рис. 3.49, 3.50). Содержание элементов представлено в ат. %.

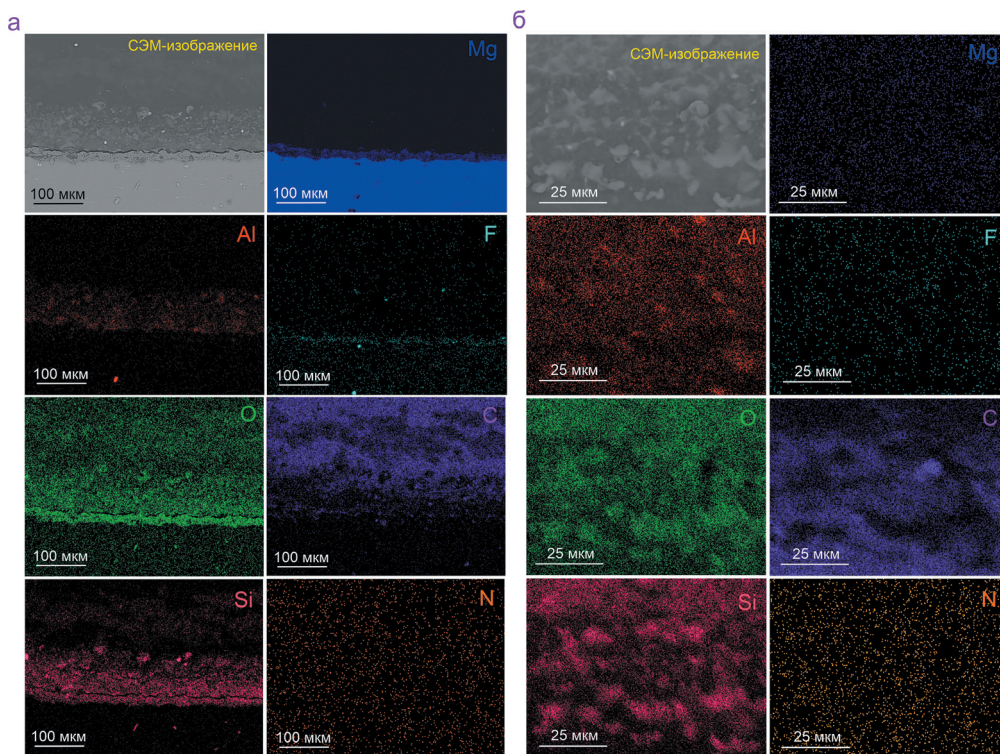


Рис. 3.49. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине покрытия на образце ГП-ГНТ-Б: (а) все гибридное покрытие + подложка сплава, увеличение 250х; (б) верхний полимерный слой гибридного покрытия, увеличение 1400х

РФА образцов с гибридными покрытиями представлен на **рис. 3.51**. Кроме основных кристаллических фаз базового ПЭО-покрытия, таких как форстерит (Mg_2SiO_4) и периклаз (MgO), установлено присутствие галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), каолинита ($\text{Al}_4(\text{OH})_8$) и кварца (SiO_2), содержащихся в ГНТ, а также поликапролактона ($[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}]_n$) в составе защитного покрытия. Проникновение рентгеновских лучей через покрытие обуславливает пики материала подложки (пики Mg), зафиксированные на

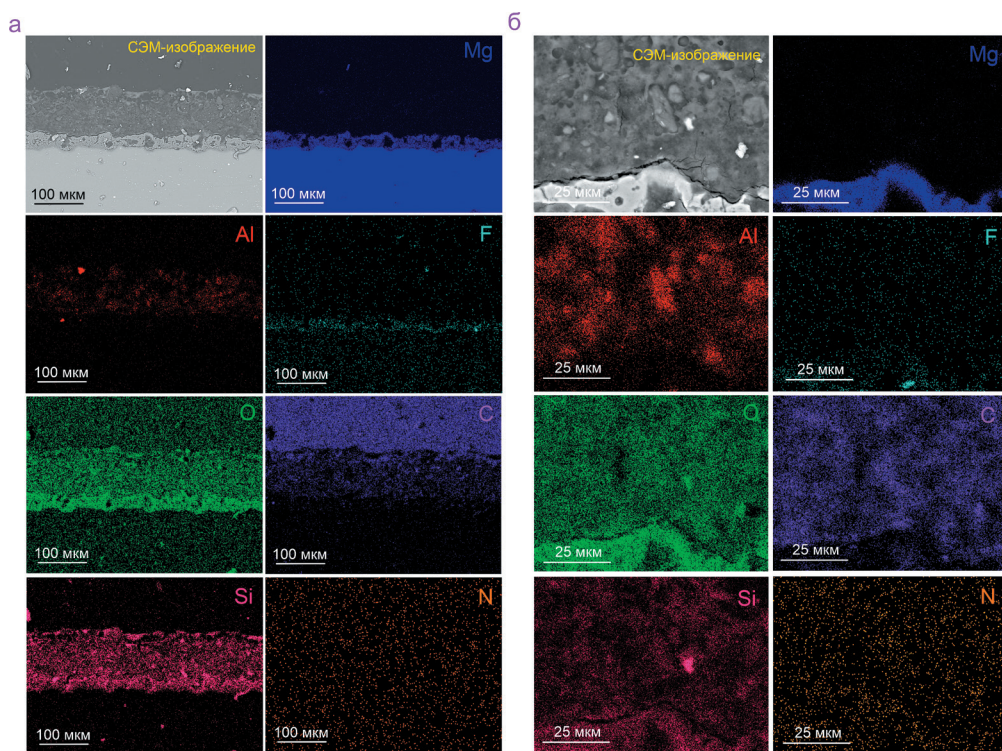


Рис. 3.50. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по толщине покрытия на образце ГП-ГНТ-Б: (а) все гибридное покрытие + подложка сплава, увеличение 250х; (б) верхний полимерный слой гибридного покрытия, увеличение 1400х

рис. 3.51. Фаза ВТА не была установлена в составе гибридного покрытия ввиду малой концентрации ингибитора.

Химический состав гибридных покрытий анализировали с помощью *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (РФЭС). Поверхность исследовали в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа) с помощью спектрометрического комплекса фирмы SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHIIBOS-150. Запись спектров осуществлялась с использованием немонахроматического излучения $AlK\alpha$ с энергией 1486,6 эВ. Полученные спектры калибровали по линии алифатического углерода (линия $C1s$) с энергией связи 285,0 эВ. С целью получения детальной информации о химическом составе слоев защитного покрытия, а также для очистки поверхности было проведено травление поверхности пучком Ag^+ в течение 10 мин при энергии 5000 эВ в режиме сканирования. Толщина стравленного слоя составила 5–10 нм.

Методом РФЭС были исследованы образцы ГП-ГНТ-Б и ГП-ГНТ-Б (рис. 3.52, 3.53; табл. 3.19). Анализ поверхностного слоя образцов до травления обнаруживает большее количество алифатических соединений C–C, C–H (285 эВ) в сравнении с составом покрытия после травления, что указывает на вероятное загрязнение исследуемой поверхности (рис. 3.52 б, и; 3.53 б, и; табл. 3.19). Существенное количество углерода

с энергией связи 286 эВ обусловлено наличием C–N-связи, характерной для структуры бензотриазола. Было также зафиксировано наличие углерода, входящего в состав ОСО и СОС функциональных групп поликапролактона (рис. 3.52 б, и; 3.53 б, и). Путем анализа спектров высокого разрешения Al 2p для образцов, содержащих ГНТ и ГНТ с ВТА, было установлено существенное увеличение количества алюминия, относящегося к возможной структуре $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (обусловленной присутствием галлуазита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), в составе исследуемых поверхностных слоев после аргонного травления (рис. 3.52 в, к; 3.53 в, к; табл. 3.19) и удаления возможных загрязнений. Гетероатомы азота «пиррольного» и «перидинового» типов были зафиксированы после травления с энергией связи 401 и 399 эВ соответственно, что обусловлено их присутствием в структуре соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ (рис. 3.52 д, м; 3.53 д, м). Было зарегистрировано присущее

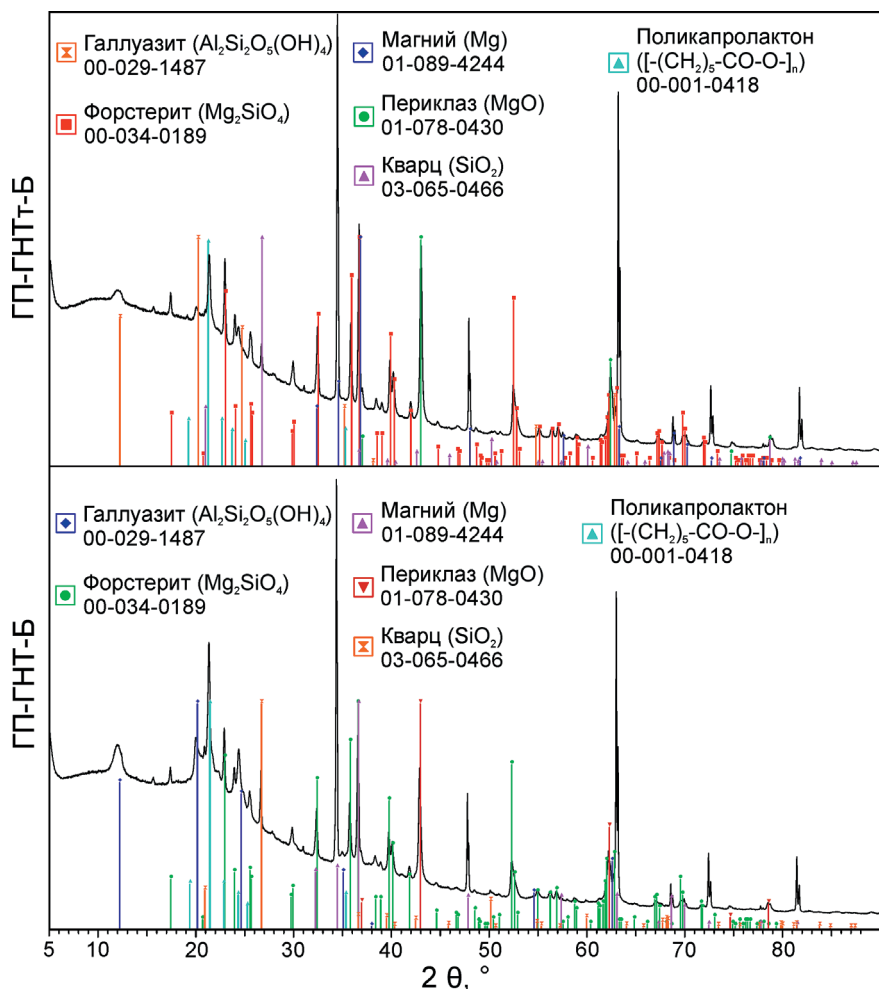


Рис. 3.51. Дифрактограммы образцов с гибридными покрытиями, содержащими ГНТ, загруженные ингибитором коррозии

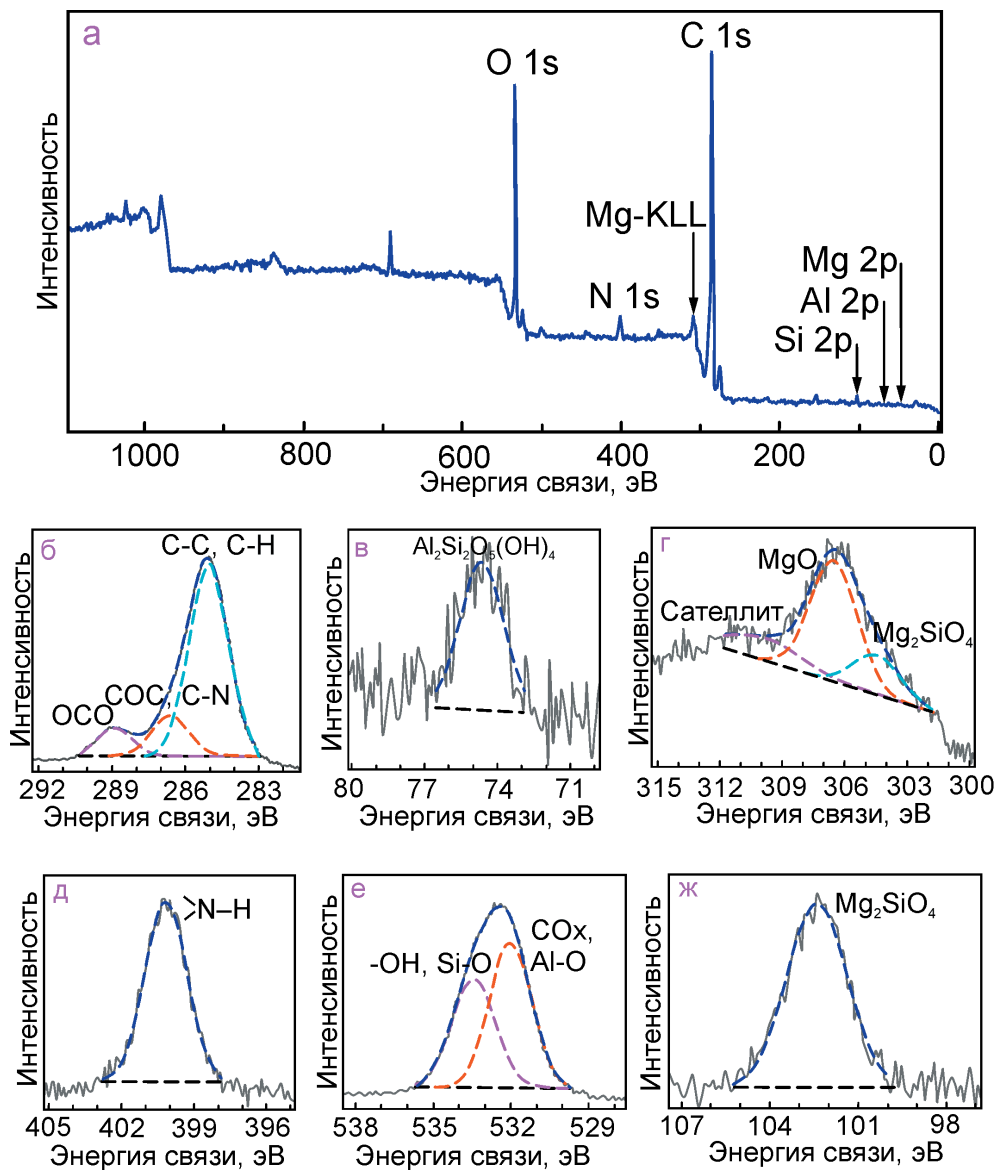
галлуазиту состояние кислорода ($-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{O}$) с энергиями связи 533 и 532 эВ (рис. 3.52 е, н; 3.52 е, н). Установлено также наличие связи CO_x (532 эВ), характерной для поликапролактона, а также связи, соответствующей ортосиликату магния Mg_2SiO_4 (102 эВ, 304 эВ) и оксиду магния MgO (307 эВ), входящим в состав ПЭО-покрытия (рис. 3.52, 3.53; табл. 3.19). Анализ спектров высокого разрешения Si 2p выявил состояние кремния, характерное для ГНТ ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, SiO_2) (рис. 3.52о, 3.53о). После травления наблюдается увеличение концентрации азота и кремния, что связано с большим содержанием данных элементов, отвечающих за ВТА и ГНТ, в полимерной матрице, чем на поверхности гибридного слоя. Интенсивность кислорода снижается (табл. 3.19) ввиду частичного сраствливания слоя поликапролактона и появления наночастиц, заполненных ингибитором коррозии.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия (КР) использована для установления присутствия ингибитора в составе ГНТ, а также для изучения состава сформированного гибридного покрытия, содержащего импрегнированные бензотриазолом галлуазитные нанотрубки в матрице поликапролактона на поверхности ПЭО-слоя. КР-спектры, с применением конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Germany) и программного обеспечения WITec Control, были записаны для следующих нанотрубок: ГНТ, ГНТт, ГНТ-Б, ГНТт-Б и образцов с гибридным покрытием, содержащим галлуазитные нанотрубки, импрегнированные бензотриазолом: ГП-ГНТ-Б, ГП-ГНТт-Б. Спектры рамановского рассеяния для всех образцов были записаны в диапазоне от 300 до 3300 см^{-1} . Использован зеленый лазер (длина волны 532 нм) с мощностью излучения 30 мВт. Спектры записывались в течение 10 мин (60 накопленных спектров).

Метод КР позволяет оценить распределение каждого из компонентов, находящихся в покрытии. Для этой цели были построены 2D-карты распределения галлуазита, бензотриазола и поликапролактона по поверхности защитного покрытия при сканировании выбранного участка покрытия площадью 25×25 мкм по данным 50×50 спектров рамановского рассеяния (время интегрирования сигнала при записи спектра 1 с).

Спектр для галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после (ГНТт) травления (рис. 3.54) содержит соответствующие полосы, характерные для данного алюмосиликата. Интенсивный пик при 475 см^{-1} характеризует симметричные растяжения связи $\nu_4(f_2)$ $\text{Si}-\text{O}$. Как правило, для полиморфных модификаций каолинита пики при 1131 см^{-1} и 1147 см^{-1} также связаны с колебаниями связей $\text{Si}-\text{O}$. Полосы в области 653 см^{-1} и 685 см^{-1} соответствуют колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Пик при 770 см^{-1} отвечает за трансляционные колебания связи $-\text{OH}$ в молекуле алюмосиликата, а пики при 906 см^{-1} и 928 см^{-1} соответствуют вибрационным колебаниям связи $-\text{OH}$. Заметный пик при 993 см^{-1} для протравленных галлуазитных нанотрубок отражает структурные деформации в наноконкомпозитной структуре [467,468].

На рис. 3.55 представлены рамановские спектры галлуазитных нанотрубок после введения ингибитора коррозии. При анализе спектров для ГНТ-Б и ГНТт-Б установлено, что пик, отвечающий за колебания связи $\text{Si}-\text{O}$ в галлуазите в результате импрегнации наночастиц, существенно смещен до 438 см^{-1} и 430 см^{-1} соответственно. Это смещение связано с появлением химических взаимодействий между молекулой бензотриазола и галлуазитом. Остальные пики, соответствующие связям в галлуазите, смещены незначительно. Установлены пики, относящиеся к колебаниям связей в бензотриазоле, а именно: сдвиги при 774 см^{-1} и 813 см^{-1} , ответственные за «дышащие» колебания



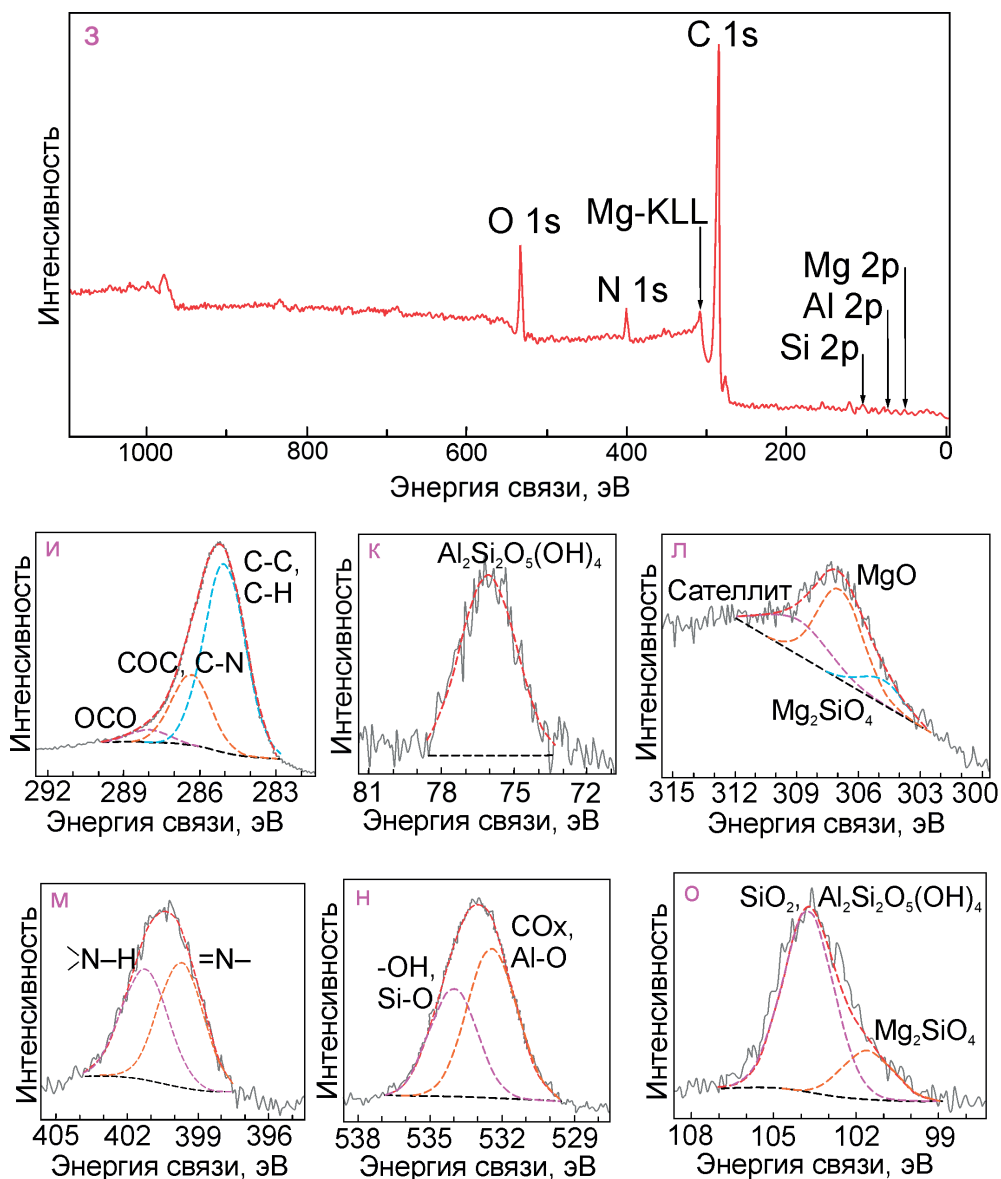
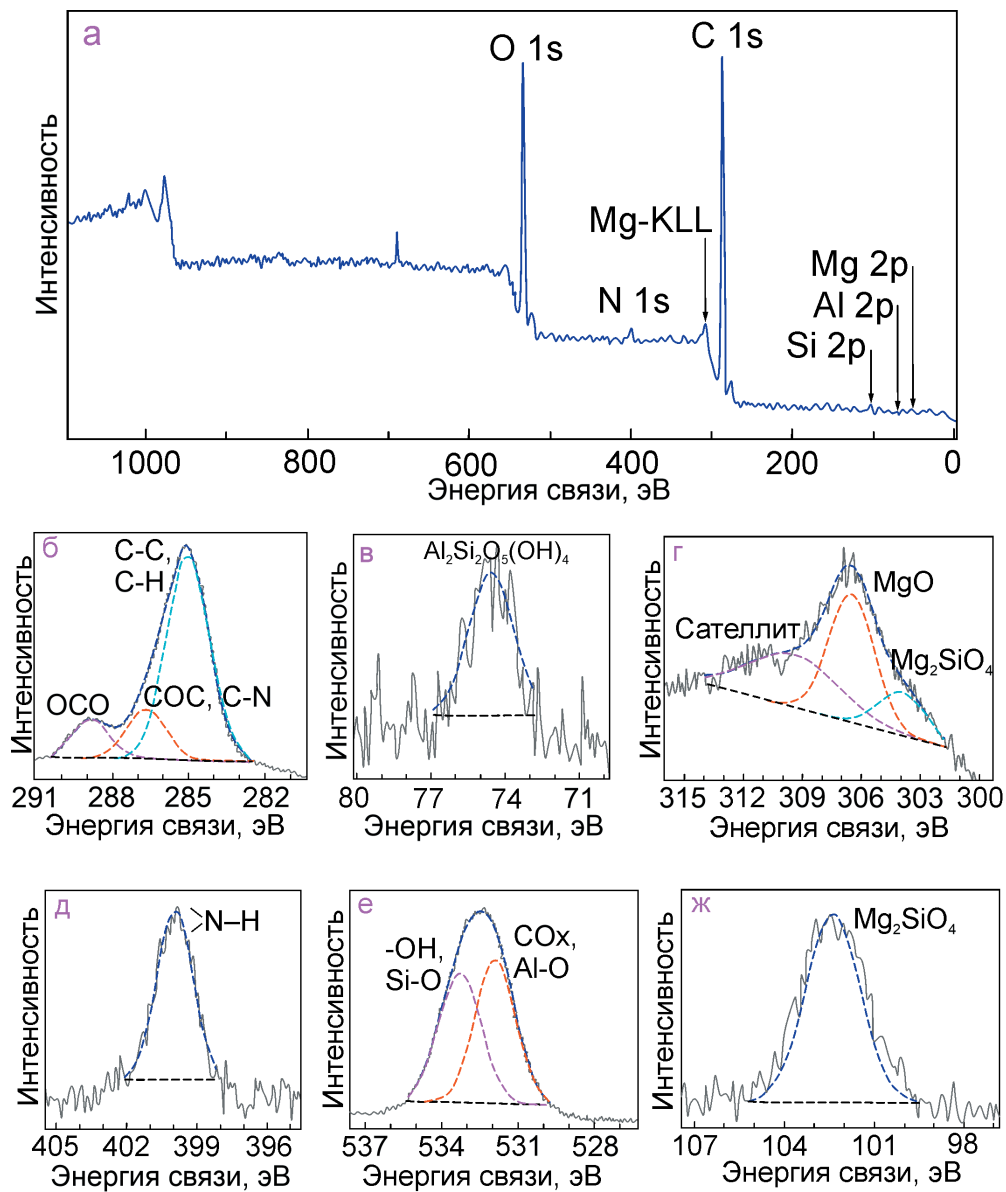


Рис. 3.52. Обзорные РФЭС-спектры для образца ГП-ГНТ-Б до (а) и после (з) травления поверхности Ar^+ , а также спектры высокого разрешения, полученные до (б-ж) и после (и-о) травления, для углерода C 1s (б, и), алюминия Al 2p (в, к), магния Mg-KLL – оже-линия (з, л), азота N 1s (д, м), кислорода O 1s (е, н) и кремния Si 2p (ж, о)



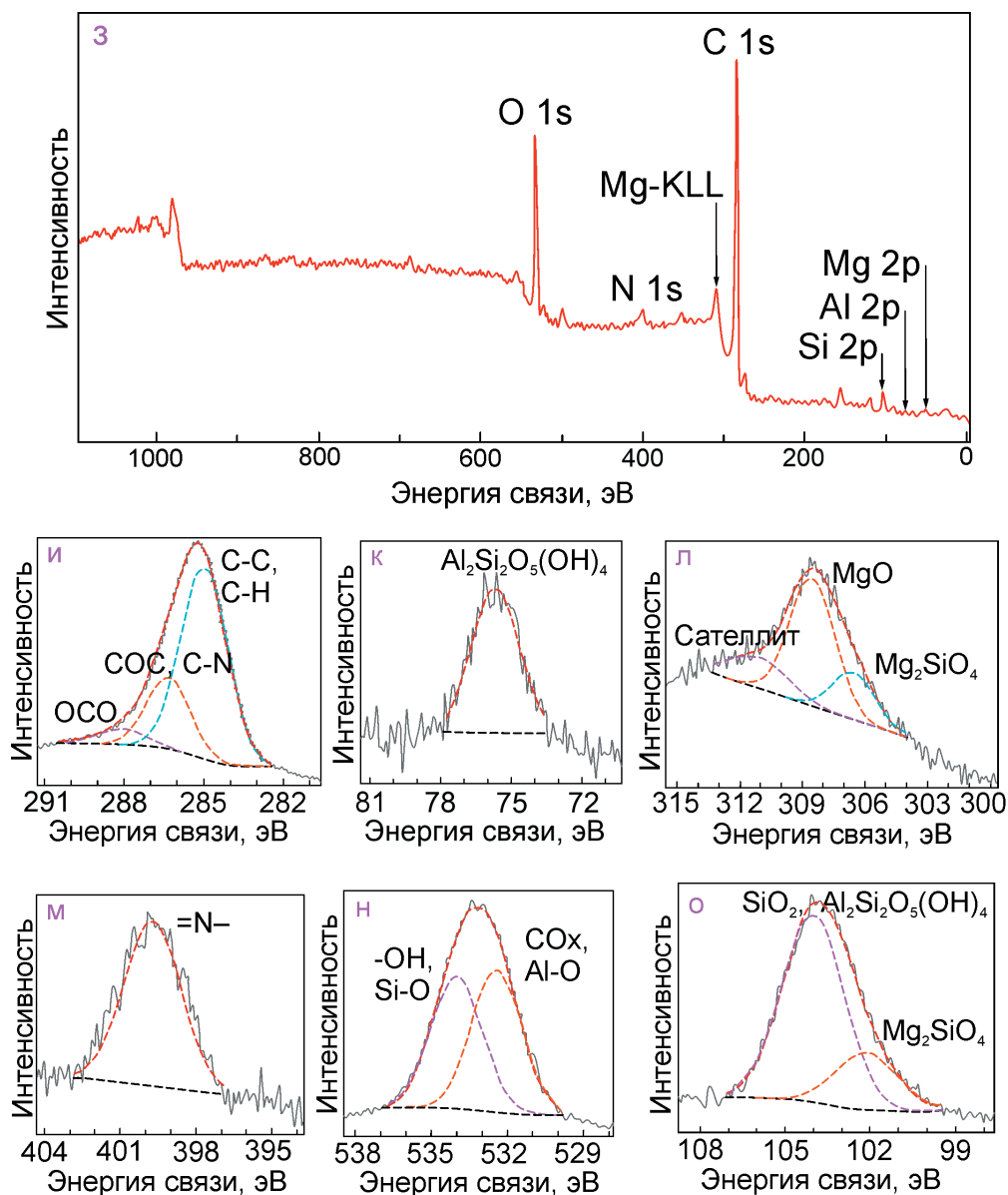


Рис. 3.53. Обзорные РФЭС-спектры для образца ГП-ГНТ-Б до (а) и после (з) травления поверхности Ar^+ , а также спектры высокого разрешения, полученные до (б-ж) и после (и-о) травления, для углерода C 1s (б, и), алюминия Al 2p (в, к), магния Mg-KLL – оже-линия (г, л), азота N 1s (д, м), кислорода O 1s (е, н) и кремния Si 2p (ж, о)

Таблица 3.19

Элементный состав, ат. % (первая строка), энергия связи, эВ (вторая строка), поверхности образцов с гибридными покрытиями, а также процентное соотношение форм каждого компонента (третья строка), установленное на основании анализа РФЭС-спектра высокого разрешения элемента

Образец	Исследуемая поверхность	O 1s	N 1s	C 1s	Si 2p	Al 2p	Mg 2p
ГП-ГНТ-Б	До травления	20,0 533,4 532,0	2,8 400,3 –	73,2 288,9 286,6 285,0	2,1 – 102,5	0,7	1,2
		41 59		10 15 75		74,9	51,7
	После 10 мин травления	10,0 534,0 532,4	5,2 400,8 399,4	79,4 288,9 286,4 285,0	2,4 103,7 101,6	2,0	1,0
		45 55	49 51	6 23 71	79 21	75,9	51,4
ГП-ГНТ-Б	До травления	21,9 533,3 531,9	1,8 400,1 –	71,9 288,9 286,5 285,0	1,7 – 102,5	0,7	2,0
		48 52		13 20 67		74,5	52,0
	После 10 мин травления	15,1 533,9 532,4	2,3 – 399,5	73,6 288,6 286,4 285,0	4,4 103,9 102,0	1,9	2,7
		42 58		6 25 69	87 13	75,6	52,0
Химическое состояние атомов		–OH, Si–O	–N– I	OCO CN	SiO ₂ , Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Al ³⁺ (Al ₂ O ₃ , xAl ₂ O ₃ · ySiO ₂ ·zH ₂ O)	MgO, Mg ₂ SiO ₄

связей C=C бензольного кольца при 790 см^{-1} , которые накладываются на пик от трансляционных колебаний связи –ОН в галлуазите, что приводит к увеличению интенсивности; пик при 1008 см^{-1} и 1010 см^{-1} , связанный с деформационными колебаниями связей (обусловленными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также $\delta(\text{CH})$ [410,411]). Следует отметить, что этот пик для ГНТт+Б является суперпозицией деформационных колебаний связей в бензотриазоле и колебания, связанного со структурной деформацией галлуазита. Также отмечены пики при 605 см^{-1} , 619 см^{-1} , 1378 см^{-1} и 1382 см^{-1} , связанные с торсионными и валентными колебаниями связей в триазольном кольце [410–412]. Полосы при 1096 см^{-1} и 1070 см^{-1} относятся к деформационным коле-

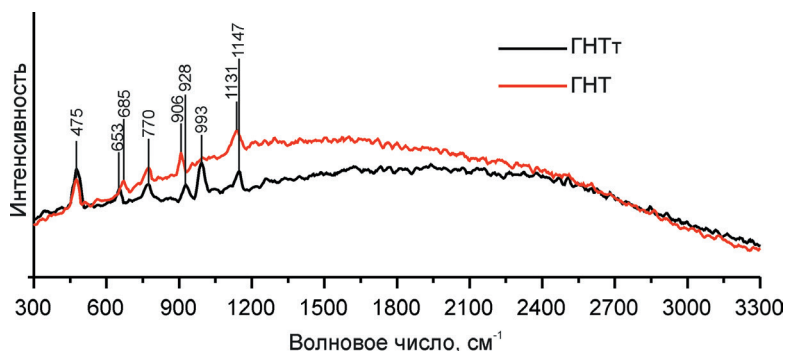


Рис. 3.54. Спектры комбинационного рассеяния галлуазитных нанотрубок до (ГНТ) и после (ГНТт) травления

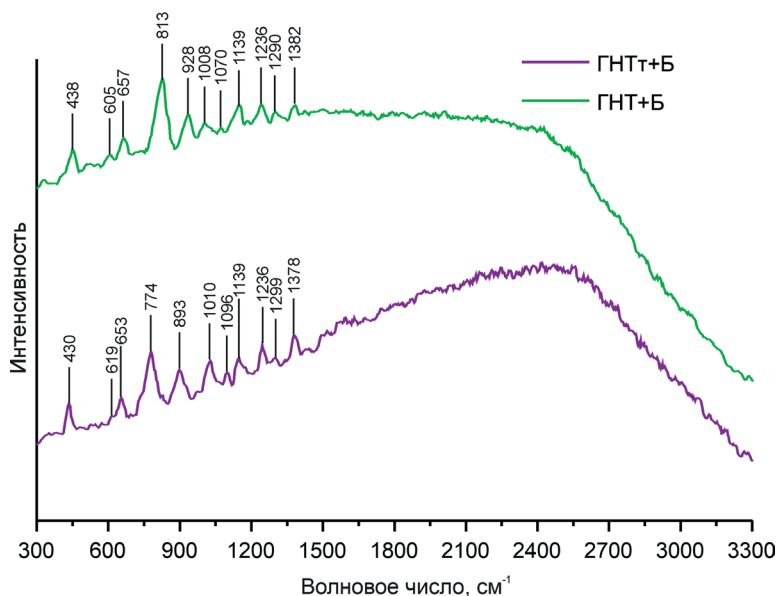


Рис. 3.55. Спектры комбинационного рассеяния галлуазитных нанотрубок, импрегнированных бензотриазолом

баниям $\delta(\text{NH})$, а пик при 1236 см^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N-N-N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Пик слабой интенсивности при 1299 см^{-1} и 1290 см^{-1} характеризует валентные колебания скелетных связей, деформационные колебания $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$. Обнаруженные пики подтверждают внедрение молекул бензотриазола в структуру галлуазитных нанотрубок.

Для изучения распределения компонентов, составляющих гибридное покрытие (бензотриазол, галлуазитные нанотрубки, поликапролактон), были построены карты распределения с фильтрами в области $740\text{--}840 \text{ см}^{-1}$ («дышащие» колебания связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца в бензотриазоле при 790 см^{-1}), $425\text{--}525 \text{ см}^{-1}$ (симметричные растяжения связи $\nu_4(f_2) \text{ Si-O}$ в галлуазите при 475 см^{-1}) и $2875\text{--}2975 \text{ см}^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания $\nu(\text{CH})$ в поликапролактоне при 2925 см^{-1}), соответственно. На **рис. 3.56** и **3.57** представлены оптические изображения исследуемых

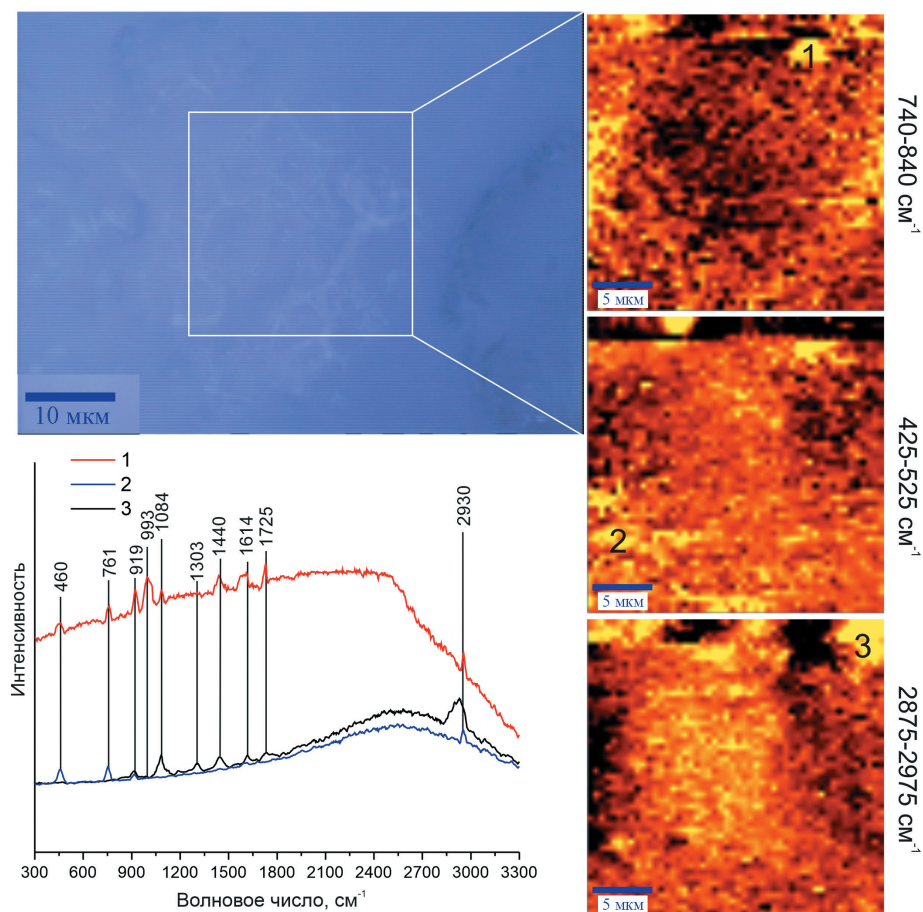


Рис. 3.56. Оптическое изображение (исследуемые области выделены рамками) и 2D-карты интенсивности распределения бензотриазола ($740\text{--}840 \text{ см}^{-1}$), галлуазитных нанотрубок ($425\text{--}525 \text{ см}^{-1}$) и поликапролактона ($2875\text{--}2975 \text{ см}^{-1}$). Спектры КР сняты в областях, отмеченных цифрами 1, 2 и 3, с поверхности образца с покрытием ГП-ГНТ-Б.

областей и карты распределения соответствующих веществ. Распределение указанных компонентов по поверхности отличается достаточной однородностью и сплошностью. Установлены небольшие участки с повышенной концентрацией бензотриазола, галлуазитных нанотрубок и поликапролактона. Например, для покрытия ГП-ГНТ-Б на участке снятия спектра 1 отмечается повышенное содержание бензотриазола, но одновременно в этой области присутствует поликапролактон. На участке записи спектра 2 наблюдается повышенное содержание галлуазитных нанотрубок. Одновременно с ГНТ здесь присутствует и бензотриазол, что подтверждает сохранение структуры импрегнированных нанотрубок при внедрении в матрицу поликапролактона в результате формирования гибридного покрытия. Следует отметить частичный выход ингибитора в матрицу ПКЛ, как показано на участке снятия спектра 3, где зарегистрирован небольшой пик, связанный с галлуазитными нанотрубками (919 см^{-1}), и сравнительно большая интенсивность

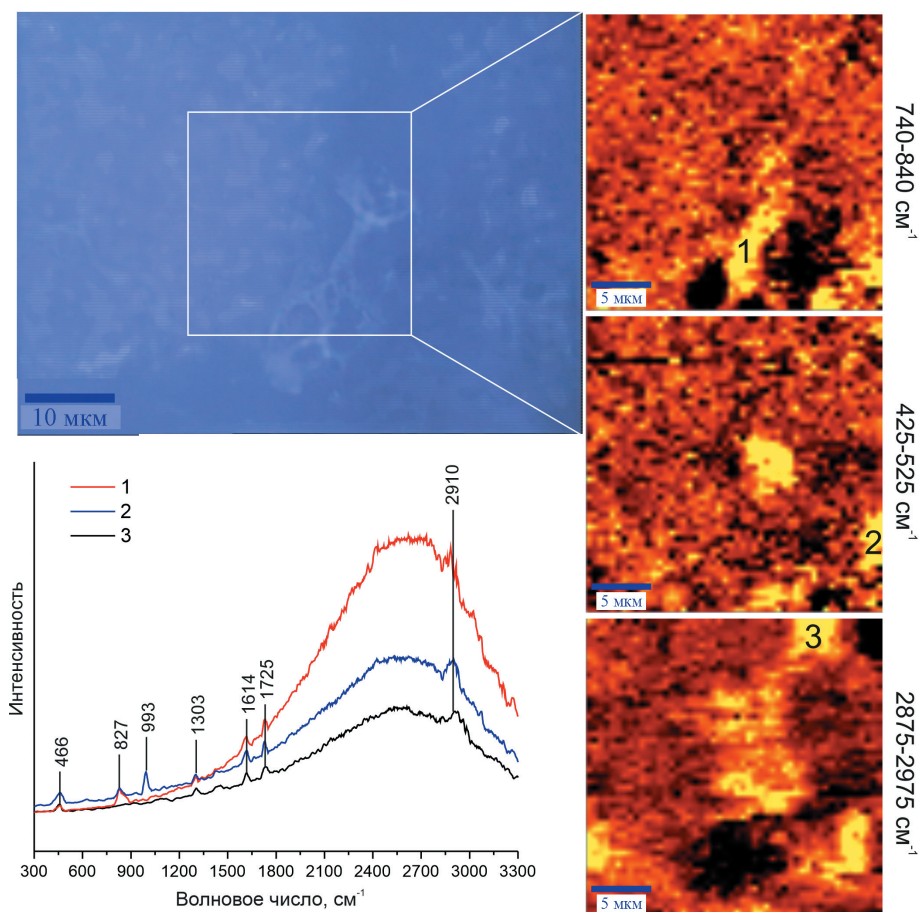


Рис. 3.57. Оптическое изображение (исследуемые области выделены рамками) и 2D-карты интенсивности распределения бензотриазола ($740\text{--}840\text{ см}^{-1}$), галлуазитных нанотрубок ($425\text{--}525\text{ см}^{-1}$) и поликапролактона ($2875\text{--}2975\text{ см}^{-1}$). Спектры КР сняты в областях, отмеченных цифрами 1, 2 и 3, с поверхности образца с покрытием ГП-ГНТ-Б

других компонентов (пик при 1084 см^{-1} , относящийся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ в бензотриазоле, и пик при 2930 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$ в поликапролактоне). При анализе спектров 1–3 (рис. 3.56) были установлены пики, характерные для бензотриазола (761 см^{-1} , 1084 см^{-1} и 1303 см^{-1}), ГНТ (460 см^{-1} , 761 см^{-1} , 919 см^{-1} и 993 см^{-1}) и ПКЛ (1440 см^{-1} и 1614 см^{-1} , отнесенные к ножничным деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, 1725 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$, и 2930 см^{-1} , связанный с асимметричными и симметричными валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$).

Для покрытия с протравленными галлуазитными нанотрубками (рис. 3.57) наблюдается картина, аналогичная картине для образца ГП-ГНТ-Б. На всех участках отмечено наличие поликапролактона (пик при 2910 см^{-1}). На участке снятия спектра 1 показан небольшой выход бензотриазола из галлуазитных нанотрубок в матрицу поликапролактона (отмечено наличие интенсивных пиков при 827 см^{-1} и 2910 см^{-1} , относящихся к «дышащим» колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца в бензотриазоле и валентным колебаниям $\nu(\text{CH})$ в поликапролактоне соответственно; пик при 466 см^{-1} , связанный с симметричными растяжениями связей $\text{Si}-\text{O}$ в галлуазитных нанотрубках, имеет небольшую интенсивность). Также наблюдается сохранение структурного дефекта в галлуазитных наноструктурах (пик при 993 см^{-1}). При анализе спектров 1–3 (рис. 3.57) были установлены пики, характерные для бензотриазола (827 см^{-1} и 1303 см^{-1}), ГНТ (466 см^{-1} и 993 см^{-1}) и ПКЛ (1614 см^{-1} , 1725 см^{-1} и 2910 см^{-1}).

Электрохимические свойства smart-покрытий на сплаве МА8

Оценка уровня коррозионной стойкости исследуемых покрытий проводилась методами электрохимической импедансной спектроскопии (EIS), потенциодинамической поляризации (PDP) и путем записи изменения электродного потенциала во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились при комнатной температуре в трех-электродной электрохимической ячейке. В качестве противоиэлектрода применялась покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода равен $0,197\text{ В}$). Исследования проводились в сбалансированном солевом растворе Хэнкса (HBSS, Gibco, Великобритания, #14025) (содержание электролитов в растворе HBSS эквивалентно осмоляльности плазмы крови человека). Площадь поверхности образца, контактирующая с электролитом, составляла 1 см^2 . Образец перед проведением исследований выдерживали в электролите в течение 60 мин для установления равновесия на границе раздела электрод/электролит и стабилизации электродного потенциала.

Импедансные спектры записывались каждые 2 ч в течение 23 ч выдержки исследуемых образцов в растворе Хэнкса. Запись каждого спектра осуществлялась в диапазоне от 1 МГц до $0,1\text{ Гц}$ с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. PDP-измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_{\text{C}} - 0,25\text{ В}$ до $E_{\text{C}} + 0,5\text{ В}$. Потенциал коррозии E_{C} и плотность тока коррозии I_{C} рассчитывали по тафелевской зависимости с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта (уравнение 1.5).

Исследования методом потенциодинамической поляризации проводились в отдельном эксперименте после 1 ч выдержки образца в растворе, а также после съемки финального импедансного спектра (после 23 ч выдержки образца) для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств. Поляризационное сопротивление (R_p) было рассчитано по вольтамперной зависимости, полученной при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне $E_C \pm 20$ мВ, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала. Расчет параметров полученных импедансных спектров осуществлялся при помощи эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Согласно PDP-тестам, после 1 ч выдержки образцов в растворе Хэнкса наилучшие защитные свойства обнаружили гибридные покрытия (ГП-ГНТ-Б), содержащие галлуазитные нанотрубки, бензотриазол и поликапролактон (рис. 3.58, табл. 3.20). Величина плотности тока коррозии I_C для данного типа покрытий более чем на порядок

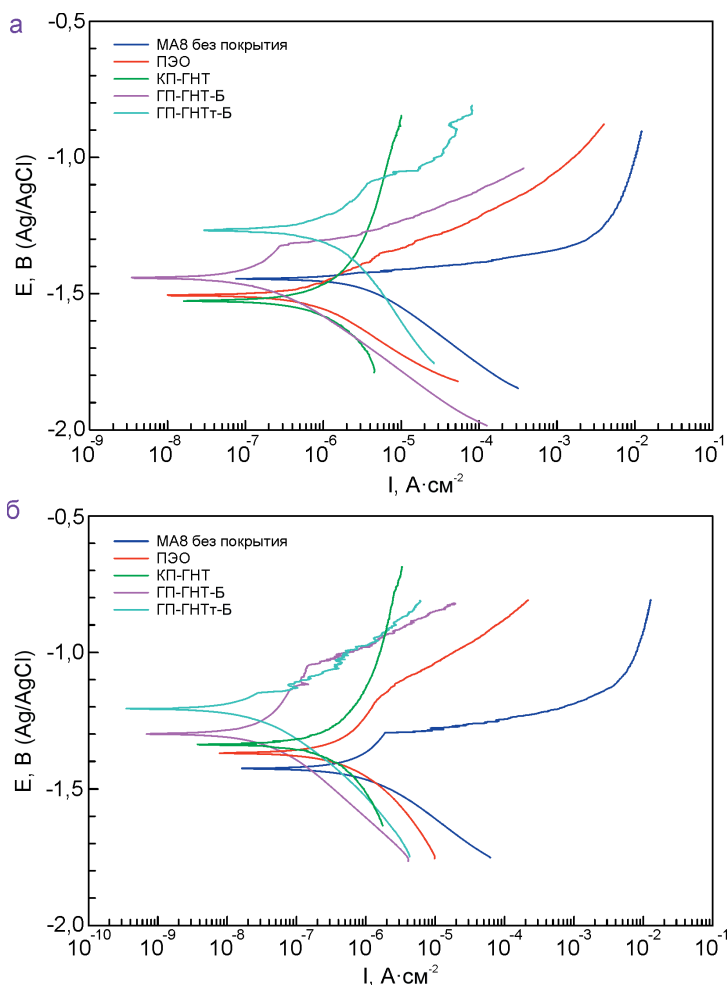


Рис. 3.58. Поляризационные кривые, полученные для различных образцов после 1 ч (а) и 23 ч (б) выдержки в растворе Хэнкса

($4,2 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) ниже, чем для образца с ПЭО-слоем ($5,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Образец ГП-ГНТ-Б имел также наибольшее значение поляризационного сопротивления R_p ($6,55 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), в 11 раз превышающее величину R_p для образца с ПЭО-покрытием ($6,31 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была также оценена устойчивость образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде. Согласно данным, приведенным на рис. 3.58б и в табл. 3.20, после долговременной выдержки (23 ч) в среде HBSS наилучшие барьерные свойства характеризуют образец ГП-ГНТ-Б. Величина I_c для данного типа образцов ($9,8 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) была в 3 раза ниже значения, зафиксированного для ГП-ГНТ-Б ($3,0 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), проявившего наилучшие защитные свойства на начальном этапе выдержки в электролите. Поляризационное сопротивление R_p для ГП-ГНТ-Б после 23 ч выдержки в электролите в 1,3 раза превышало значение данного параметра для ГП-ГНТ-Б ($2,40 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $1,78 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно). Полученные результаты говорят о положительном влиянии процесса травления нанотрубок, нацеленного на увеличение количества ингибитора коррозии в составе ГНТ. Большая концентрация ингибитора способствует более длительному обеспечению свойств самозалечивания и надежно защищает материал от коррозионного воздействия.

Таблица 3.20

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч (верхняя строка) и 23 ч (нижняя строка) выдержки образцов в растворе Хэнкса

Тип образца	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$
МА8	31,46	118	$3,3 \cdot 10^{-6}$	-1,43	$3,32 \cdot 10^3$	8 019
	388,42	176,49	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,43	$5,01 \cdot 10^4$	18 409
ПЭО	142,36	152,91	$5,1 \cdot 10^{-7}$	-1,51	$6,31 \cdot 10^4$	35 564
	183,35	133,94	$6,0 \cdot 10^{-7}$	-1,38	$5,53 \cdot 10^4$	26 455
КП-ГНТ	307,97	272,28	$2,4 \cdot 10^{-7}$	-1,52	$2,63 \cdot 10^5$	73 252
	319,31	189,86	$3,7 \cdot 10^{-7}$	-1,34	$1,40 \cdot 10^5$	39 011
ГП-ГНТ-Б	101,19	168,03	$4,2 \cdot 10^{-8}$	-1,43	$6,55 \cdot 10^5$	441 750
	370,23	186,80	$3,0 \cdot 10^{-8}$	-1,30	$1,78 \cdot 10^6$	67 387
ГП-ГНТ-Б	255,58	185,89	$3,7 \cdot 10^{-7}$	-1,25	$1,26 \cdot 10^5$	98 660
	126,13	94,30	$9,8 \cdot 10^{-9}$	-1,21	$2,40 \cdot 10^6$	1 020 000

Результаты EIS-испытаний образцов с различными типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса показаны на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рис. 3.59). Диаграммы зависимости $\theta-f$ для всех типов исследуемых образцов характеризуются наличием двух видимых временных констант. Поэтому при моделировании импедансных спектров использовали эквивалентную электрическую схему с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рис. 3.59г). Использование структурного элемента CPE (элемент постоянного сдвига фаз) связано с морфологической гетерогенностью сформированных защитных слоев. Соединение структурных элементов R_1-CPE_1 для образцов с покрытиями характеризует сопротивление пористой части ПЭО-слоя (R_1), включая импрегнированные модифицирующие компоненты, а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформирован-

ного поверхностного слоя. Для магниевого сплава без покрытия комбинация элементов R_1 – CPE_1 отражает сопротивление и емкость слоя продуктов коррозии и осаждения веществ, образованных в процессе выдержки образцов в многокомпонентной среде HBSS. Элементы R_2 – CPE_2 в данном случае использовались для описания слоя естественной оксидно-гидроксидной пленки, образующейся при контакте магния с агрессивной средой. Относительно образцов с покрытием элементы R_2 – CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющую внутреннего слоя (беспористого подслоя ПЭО-покрытия), учитывая герметизацию пор полимерным материалом с галлуазитными нанотрубками. Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные для исследуемых образцов в течение 23 ч выдержки в растворе Хэнкса, представлены в табл. 3.21.

Для сплава без покрытия в начальной стадии пребывания в растворе снижается величина Q_1 (Q – предэкспоненциальный коэффициент CPE) и увеличиваются значения сопротивлений R_1 и R_2 . Это связано с увеличением толщины слоя продуктов коррозии и осаждения, обеспечивающим повышение барьерных свойств материала. У образцов с покрытием в процессе выдержки параметры Q и n (показатель степени CPE отражает

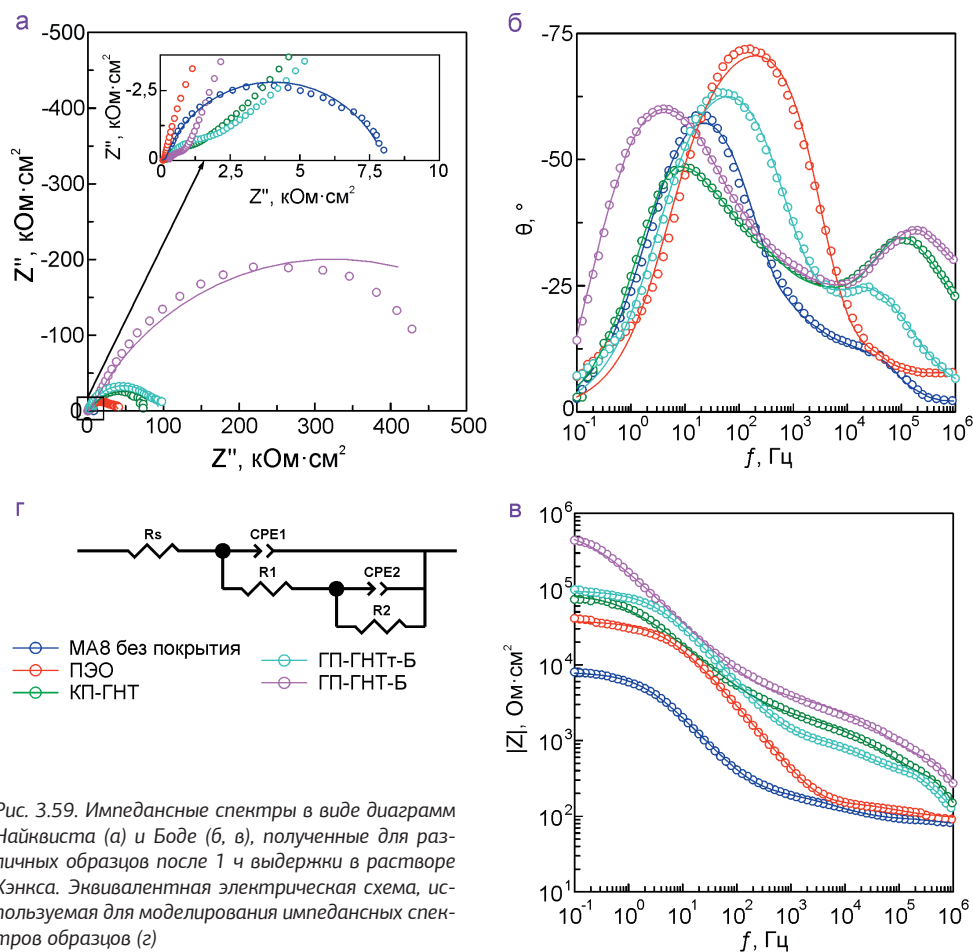


Рис. 3.59. Импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста (а) и Боды (б, в), полученные для различных образцов после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования импедансных спектров образцов (г)

Таблица 3.21

Расчетные параметры элементов ЭЭС, используемых для моделирования импедансных спектров образцов при выдержке в растворе Хэнкса

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	
МА8						
1	7,93·10 ⁻⁶	0,69	137	1,05·10 ⁻⁵	0,84	7 837
11	2,17·10 ⁻⁶	0,71	611	1,08·10 ⁻⁵	0,80	18 644
23	1,65·10 ⁻⁶	0,72	774	1,07·10 ⁻⁵	0,79	19 235
ПЭО						
1	1,98·10 ⁻⁷	0,64	59	1,26·10 ⁻⁶	0,68	35 564
11	7,26·10 ⁻⁷	0,57	4090	3,52·10 ⁻⁶	0,59	41 392
23	6,35·10 ⁻⁷	0,57	4149	4,34·10 ⁻⁶	0,59	28 950
КП-ГНТ						
1	4,22·10 ⁻⁷	0,88	2073	2,69·10 ⁻⁶	0,85	81 663
11	5,74·10 ⁻⁷	0,70	540	1,21·10 ⁻⁶	0,89	52 644
23	6,25·10 ⁻⁷	0,65	1969	1,22·10 ⁻⁶	0,89	40 243
ГП-ГНТ-Б						
1	2,73·10 ⁻⁷	0,63	3873	1,07·10 ⁻⁶	0,76	464 670
11	3,46·10 ⁻⁷	0,58	6496	1,33·10 ⁻⁶	0,68	202 200
23	3,09·10 ⁻⁷	0,57	7075	2,08·10 ⁻⁶	0,60	70 495
ГП-ГНТ-Т-Б						
1	9,05·10 ⁻⁷	0,66	985	4,07·10 ⁻⁷	0,87	96 967
11	1,28·10 ⁻⁷	0,66	8300	1,21·10 ⁻⁶	0,74	803 350
23	5,04·10 ⁻⁸	0,71	12603	1,09·10 ⁻⁶	0,76	1 020 000

в данном случае приближение элемента к емкости, так как $n \rightarrow 1$) изменяются незначительно, что говорит об отсутствии интенсивных процессов, вызывающих существенное нарушение конфигурации покрытия (морфологии и состава) и изменение свойств защитных слоев. Наблюдаемая эволюция параметра Q может быть результатом незначительного изменения толщины покрытия, деградации верхнего защитного слоя, образования дополнительной антикоррозионной пленки в процессе самовосстановления, образования слоя продуктов деградации в зоне дефекта.

Покрытия, содержащие наноконтейнеры с ингибитором коррозии в матрице полимерного материала, существенно улучшают барьерные свойства магниевых сплавов МА8. Сравнительная оценка импедансных спектров различных покрытий показала, что на начальном этапе выдержки образцов наилучшей коррозионной стойкостью обладает ГП-ГНТ-Б. Величина модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для данных образцов ($441\,750 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) более чем на порядок превышает значение данного параметра для образцов с ПЭО-покрытием ($35\,564 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Повышение коррозионной стойкости в результате формирования гибридных защитных слоев подтверждается также увеличением диаметра полуокружности на комплексной плоскости в сравнении с другими типами покрытий (рис. 3.59а).

Однако в течение выдержки образцов в растворе Хэнкса, исходя из эволюции значений $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, наиболее активный эффект самозалечивания проявило покрытие

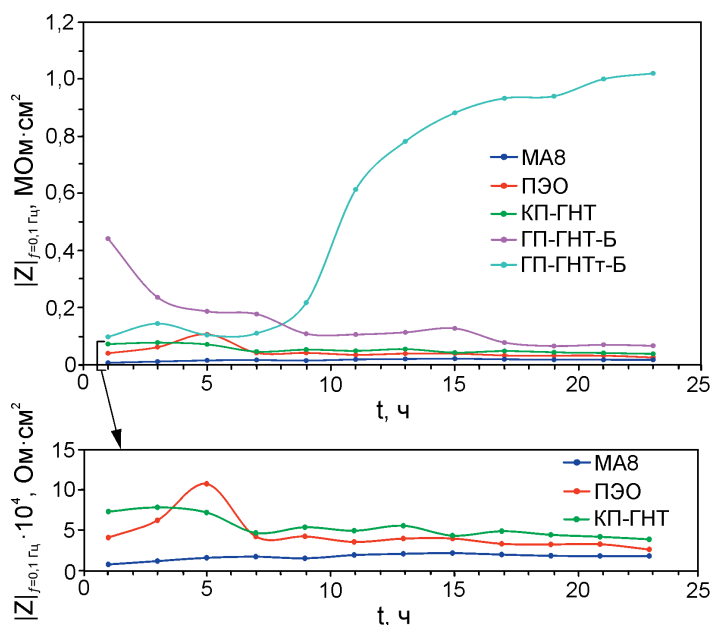


Рис. 3.60. Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), от времени выдержки образцов в растворе Хэнкса

ГП-ГНТ-Б (рис. 3.60). Вероятно, это обусловлено бóльшим количеством ингибитора, загруженного в полость галлуазитных нанотрубок благодаря травлению. Характер зависимости $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ от времени выдержки в электролите для образцов ГП-ГНТ-Б свидетельствует о постепенном высвобождении ингибитора из наноконтейнеров в процессе деградации полимерной компоненты. Изменения параметров сопротивления слоев защитных покрытий (R_1 и R_2) подтверждают наибольшую антикоррозионную эффективность образца ГП-ГНТ-Б. Значение R_1+R_2 увеличивается в 10,5 раз – с 97 952 до 1 032 603 Ом·см² (табл. 3.21).

Таким образом, включение в матрицу поликапролактона протравленных галлуазитных нанотрубок, загруженных ингибитором коррозии бензотриазолом, позволяет существенно пролонгировать механизм активной коррозионной защиты магниевого сплава МА8 посредством более длительного действия ингибитора, обеспечивающего проявление сформированными покрытиями свойств самозалечивания.

Скорость коррозионной деградации сплава МА8

Скорость коррозионной деградации сплава МА8 с различными типами сформированных поверхностных слоев оценивали методами гравиметрии и волюмометрии.

Объем выделившегося в процессе деградации образцов водорода определяли с использованием эвдиометров (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия), исключающих контакт опытных образцов с окружающей средой. Эксперимент выполняли при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для оценки достоверности дан-

ных эксперименты проводили трехкратно. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %. В конце испытаний образцы извлекали из раствора, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Согласно результатам волюмометрии (рис. 3.61), наибольший объем выделившегося водорода при пересчете на площадь образцов (V_{H_2}) был установлен для сплава с базовым гетерооксидным ПЭО-покрытием (0,46 мл/см²). Обработка пор базового ПЭО-слоя полимерным материалом, содержащим ГНТ, способствует снижению величины V_{H_2} в 1,3 раза (0,36 мл/см²). Наименьшее количество выделившегося водорода, нормированное на площадь, зафиксировано для образцов ГП-ГНТ-Б (0,13 мл/см²) (7 сут выдержки), что в 3,5 раза ниже величины для ПЭО-покрытия (0,46 мл/см²). На 6-е сутки выдержки образцов с гибридным ингибиторсодержащим покрытием в растворе хлорида натрия происходит стабилизация значений V_{H_2} (рис. 3.61). Данная информация в совокупности с низкими значениями скорости выделения водорода, зарегистрированными в течение 7 сут выдержки, свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания.

Для определения скорости коррозии гравиметрическим методом опытные образцы в количестве 4 шт. с общей площадью 28 см² погружали в 500 мл 0,9% раствора хлорида натрия (физиологический раствор, изотонический плазме крови человека) и выдерживали в растворе в течение 7 сут при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Потеря массы на единицу площади поверхности вычислялась в соответствии с ГОСТ 9.908-85. Гравиметрические измерения проводили согласно ASTM G1-03 [469].

Скорость коррозии оценивали путем определения потери массы образцов в процессе выдержки с учетом площади их поверхности (мг·см⁻²·день⁻¹) (рис. 3.62). Значение скорости коррозии образцов было пересчитано в мм/год с помощью уравнения 1.2 [100]. По результатам оценки, наилучшей устойчивостью к протеканию коррозионных процессов характеризуются образцы с гибридным покрытием, содержащим протравленные наноконтейнеры с ингибитором в объеме полимерной матрицы (ГП-ГНТ-Б). Скорость коррозии для образцов с таким покрытием равна 0,14 мм/год, что в 5 раз меньше величины для образца с ПЭО-покрытием (0,7 мм/год). На оптических изображениях поверхности образцов с гибридным покрытием после 7 сут выдержки в агрессивной среде отсутствуют видимые участки коррозионной деградации материала, в то время как на поверхности образцов с ПЭО- и композиционным покрытием установлено протекание питтинговой коррозии (рис. 3.62).

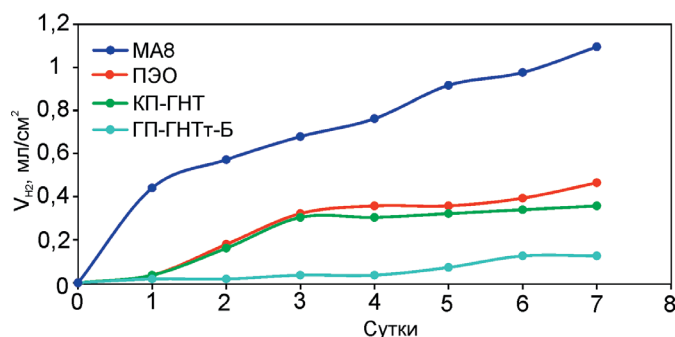


Рис. 3.61. Изменение объема выделившегося водорода во времени выдержки образцов с покрытиями в 0,9% растворе NaCl. Для сравнения приведены результаты испытаний сплава магния МА8 без покрытия

Прецизионная оценка электрохимической активности образцов с покрытием

Оценка антикоррозионной стойкости сформированных покрытий на микроуровне проводилась *локальными сканирующими методами* – методами сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода, с помощью системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США).

Для SVET-измерений использовали зонд из платиново-иридиевого сплава. Зонд имел сферический кончик диаметром 10 мкм, покрытый платиновой чернью для более точного определения распределения эквипотенциальных линий при сканировании поверхности и для снижения значения перенапряжения. Колебания зонда осуществлялись в горизонтальном и вертикальном направлениях (оси x и z соответственно) с амплитудой 20 мкм и частотой 128 Гц в горизонтальном направлении и 325 Гц – в вертикальном. Результаты исследований интерпретировались с учетом направленной по вертикальной оси z -компоненты вибрации. Калибровка SVET-электрода перед проведением испытаний осуществлялась в исследуемой среде (растворе Хэнкса) с фиксированным значени-

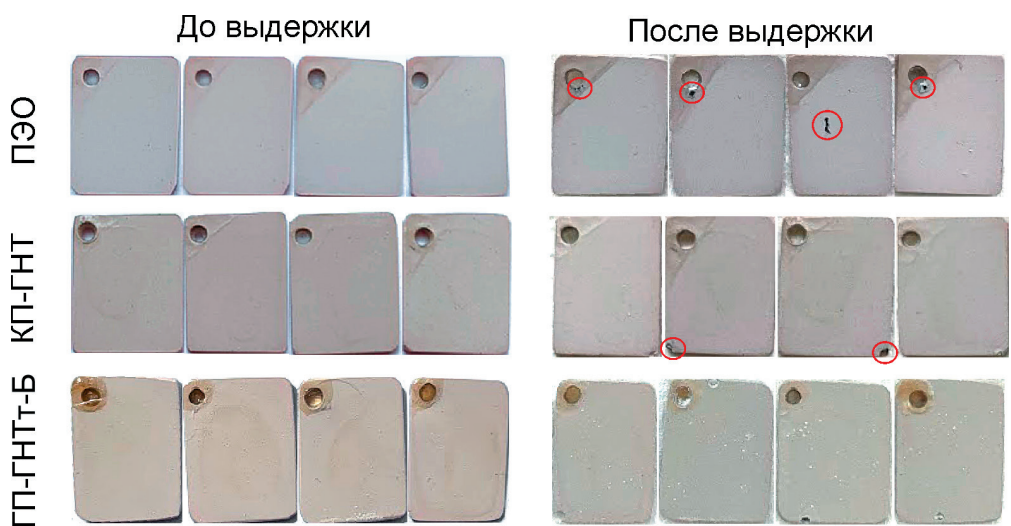
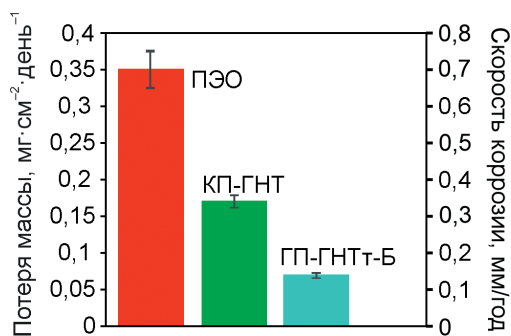


Рис. 3.62. Оптические изображения поверхности образцов с покрытиями до и после 7 сут выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия и диаграмма, отражающая скорость коррозии и потерю массы. Участки коррозионного разрушения отмечены на фотографиях



ем проводимости (17 мСм/см). Сканирование выполняли на расстоянии микроэлектрода до поверхности образца равном $100 \pm 5 \text{ мкм}$.

Потенциометрические исследования образцов методом SIET проводили с применением цилиндрического стеклянного капилляра (внешний диаметр – $1,5 \text{ мм}$) с коническим кончиком (диаметр = $2,0 \pm 0,5 \text{ мкм}$) и помещенной в него серебряной проволокой, покрытой хлоридом серебра (Ag/AgCl). В состав системы также входит внешний хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Кончик капилляра был заполнен ионоселективной мембраной, чувствительной к изменению концентрации ионов водорода (Hydrogen ionophore II – cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США)). Длина колонки мембраны составила $65\text{--}75 \text{ мкм}$, остальное пространство капилляра заполняли внутренним раствором ($0,01 \text{ М KH}_2\text{PO}_4$ в $0,1 \text{ М KCl}$). SIET-микроэлектрод калибровали в растворе Хэнкса с фиксированными значениями pH с помощью уравнения Нернста. Значение угла наклона электродной функции было равно $56 \pm 3 \text{ мВ/pH}$. Процесс сканирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ASET-LV4 (ScienceWares, США). Расстояние между SVET-зондом и SIET-электродом по осям x , y , z составило 50 , 25 и 50 мкм соответственно во избежание возможного перемешивания электролита в процессе сканирования и выхода из строя ионоселективного электрода. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET (pH-electrode, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды).

Съемка образцов в растворе Хэнкса при помощи методов SVET/SIET осуществлялась квазиодновременно в режиме картирования поверхности с двумя предварительно созданными точечными дефектами. Дефект формировали с помощью станка с числовым программным управлением. Отверстия в защитном покрытии сверлили до достижения металлической подложки, диаметр сверла 200 мкм . Расстояние между центрами дефектов 300 мкм . Площадь сканирования образцов составила около 1 мм^2 . Остальная поверхность образца была изолирована пчелиным воском с целью повышения точности фиксируемых параметров и устранения влияния электрохимических процессов, протекающих вне области сканирования. Время сканирования каждого образца составило 24 ч , количество шагов в пределах одного сканирования – 41×41 (в плоскости x и y соответственно).

Методами SVET/SIET в режиме картирования поверхности были изучены образцы с базовым ПЭО-слоем, с композиционным покрытием (КП-ГНТ) и гибридным покрытием, содержащим протравленные наноконтейнеры с ингибитором в полимерной матрице (ГП-ГНТ-Б). На **рисунках 3.63, 3.64** представлены изображения исследуемой поверхности до и после выдержки образцов в растворе Хэнкса, а также карты изменения локальной плотности тока и значений pH в процессе сканирования.

SVET-измерения зафиксировали повышенную электрохимическую активность для всех образцов после 1 ч выдержки в растворе HBSS. Она выражалась в образовании в месте дефектов анодных зон (красная область), характеризующихся повышенным значением величины локальной плотности тока. Данный эффект обусловлен протеканием анодной реакции растворения магния (реакция 1.8).

Метод SIET также зафиксировал активацию процесса деградации на начальном этапе выдержки образцов в электролите. Зарегистрировано существенное повышение локальных значений водородного показателя в области сформированных дефектов (си-

ние области), связанное с характерным для коррозии магния высвобождением гидроксид-анионов (реакции 1.7, 2.5). Данная тенденция коррозионного поведения объясняется непосредственным контактом материала подложки с коррозионной средой.

После 24 ч выдержки в электролите для образца с ингибиторсодержащим покрытием наблюдается подавление процесса коррозии, вызванное образованием слоя продуктов коррозии гидроксида магния (реакция 1.10) и магний-карбонат-замещенного гидроксиапатита (реакция 2.6), сформированного за счет синергетического взаимодействия ионов, входящих в состав HBSS (в состав раствора Хэнкса входят: CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KCl , KH_2PO_4 , NaHCO_3 , NaCl , Na_2HPO_4 и D-глюкоза (декстроза)). Методом сканирующего вибрирующего зонда было зарегистрировано

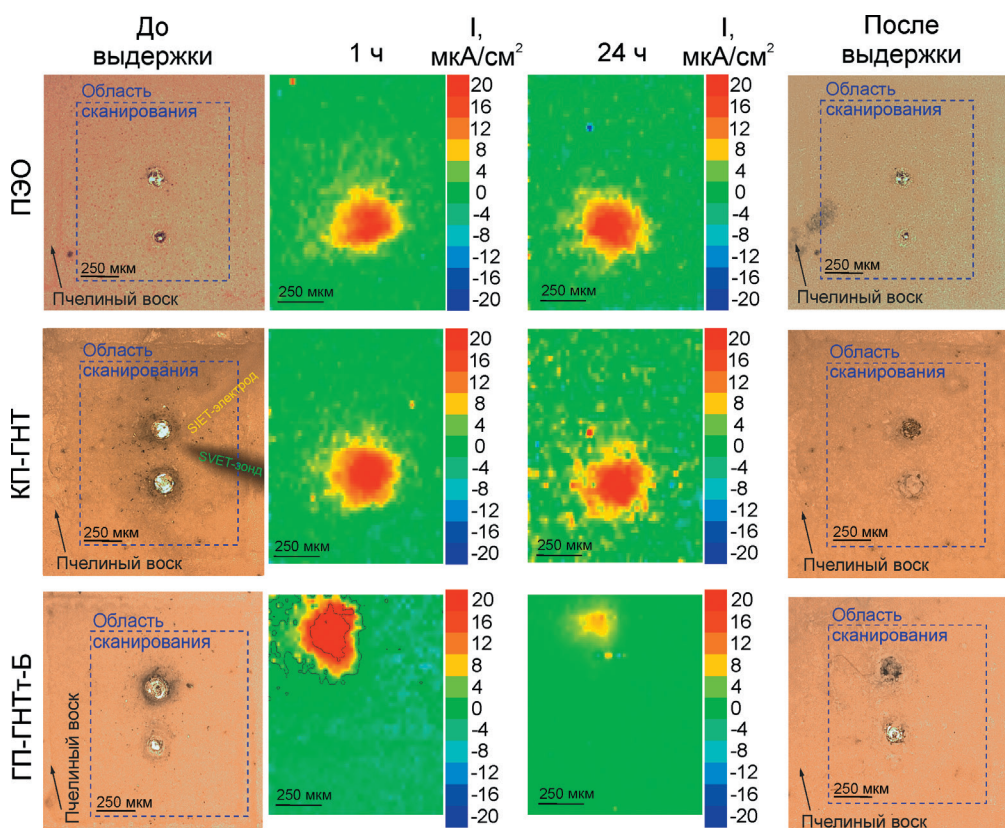
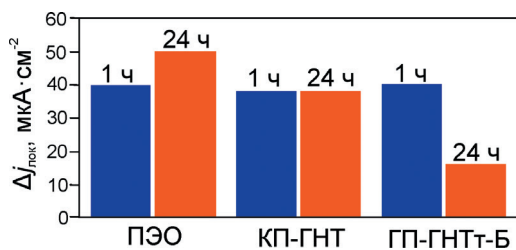


Рис. 3.63. Изображения поверхности образцов до и после 24 ч выдержки в растворе Хэнкса и SVET-карты распределения локальной плотности токов. Диаграмма изменения максимальной разницы локальной плотности тока, зафиксированной в анодной и катодной зонах образцов с покрытием



значительное снижение величины локальной плотности тока в процессе долговременного контакта с хлоридсодержащей средой. Показано также сужение площади анодной зоны на SVET-карте. Образцы же с покрытиями, не содержащими ингибитор коррозии (ПЭО, КП-ГНТ), проявляют высокую коррозионную активность на заключительном этапе проведения эксперимента (рис. 3.63). Несмотря на то что для образца КП-ГНТ вероятность протекания коррозионных процессов вне области дефекта существенно снижена благодаря импрегнированию пор ПЭО-покрытия полимерным материалом, при нарушении целостности покрытия электрохимическое поведение обоих образцов сходно. Коррозионная картина для данных типов защитных слоев характеризуется поочередным формированием и деградацией малостабильной оксидно-гидроксидной пленки магния, которая быстро разрушается в условиях окружающей среды.

Следует отметить, что при выдержке материала в растворе HBSS процесс коррозии подавляется формированием малорастворимого слоя модифицированного гидроксиапатита, поэтому уровень локальных токов, фиксируемый методом SVET, может снижаться даже для образцов, не содержащих ингибитор коррозии. Тем не менее очевидно, что данной защиты недостаточно для требуемого уменьшения коррозионной активности материала. Согласно анализу данных SVET, максимальная разница локальной плотно-

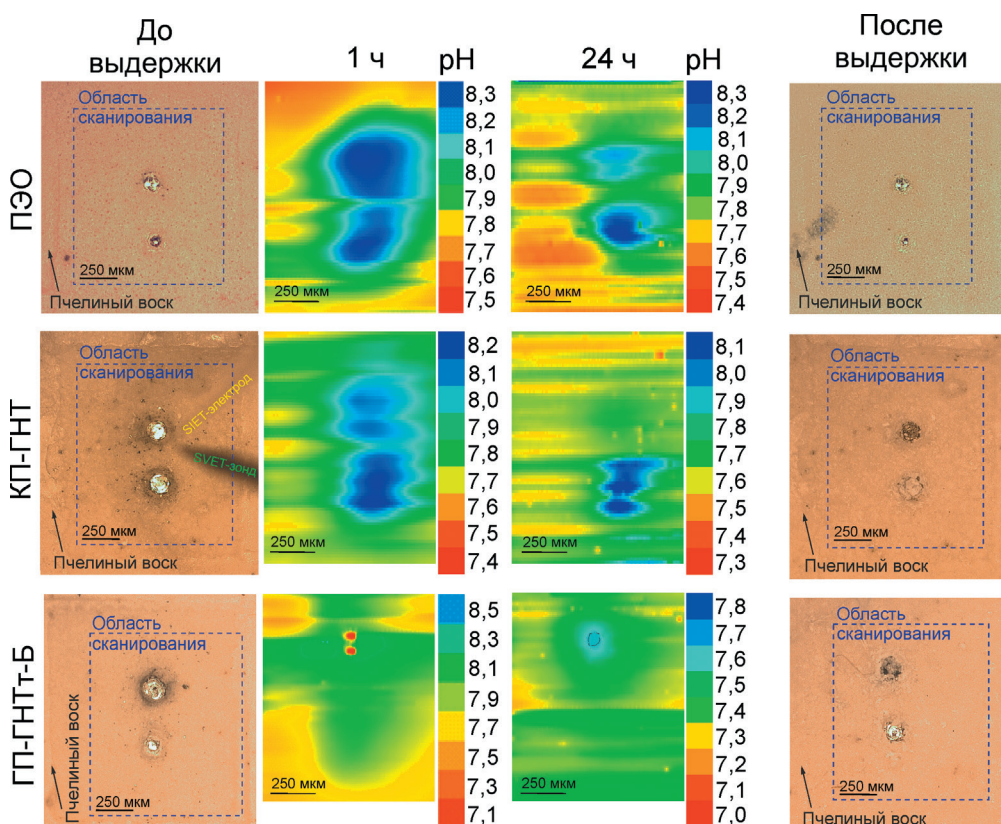


Рис. 3.64. Изображения поверхности образцов до и после 24 ч выдержки в растворе Хэнкса и SVET-карты распределения локальных значений pH

сти тока, зафиксированная в анодной и катодной зоне ($\Delta j_{\text{лок}}$), увеличилась в течение 24 ч выдержки для образца с ПЭО-покрытием и осталась на высоком уровне для образца с композиционным слоем (рис. 3.63). Для образца с гибридным покрытием $\Delta j_{\text{лок}}$ снижается, что указывает на положительное влияние ингибитора коррозии в составе защитного слоя на подавление деградации материала. Ингибитор коррозии способствует образованию слоя продуктов, препятствующих интенсивному разрушению сплава, обеспечивая эффект самозалечивания покрытия.

Замедление процесса деградации образца ГП-ГНТт-Б было выявлено также методом SIET. Значения pH, зафиксированные после 24 ч выдержки образца в растворе Хэнкса, близки к нейтральным значениям (значения локального pH изменяются в диапазоне 7,0–7,8), что свидетельствует о пассивации активной поверхности сплава. Для остальных образцов наблюдаются более высокие значения минимального и максимального локального pH. Тем не менее величина водородного показателя не превышает 9,0 за счет формирования гидроксиапатитоподобных продуктов (реакция 2.6).

Таким образом, локальными сканирующими методами установлена эффективность предложенного способа модификации поверхности, а также подтверждено проявление сформированными ингибиторсодержащими покрытиями свойств самозалечивания.

Защитные свойства smart-покрытий на АТМg

Определение уровня коррозионной стойкости образцов АТМg с различными типами сформированных покрытий (АТМg+ПЭО, АТМg+ГП-ГНТт-Б) осуществлялось методами *потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS)*.

Согласно анализу данных PDP (рис. 3.65; табл. 3.22), модификация базового ПЭО-слоя галлуазитными нанотрубками с ВТА в полимерной матрице ПКЛ положительно влияет на барьерные свойства образца магния, полученного по аддитивной технологии. Снижение величины плотности тока коррозии I_c для образца с АТМg+ГП-ГНТт-Б составило более 2 порядков величины ($7,08 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в сравнении с данными для образца с базовым ПЭО-слоем ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Образец с покрытием АТМg+ГП-ГНТт-Б характеризуется также существенным увеличением значения поляризационного сопротивления R_p . Величина R_p для образца с гибридным покрытием ($9,97 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) более чем на 2 порядка превышала значение для образца с ПЭО-слоем ($1,46 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

Исследование методом EIS также установило существенное повышение коррозионной стойкости материала (рис. 3.66; табл. 3.22, 3.23). Диаграмма Бode (зависимость фазового угла от частоты) (рис. 3.66б) отражает наличие двух выраженных временных констант для исследуемых образцов с защитным слоем. Таким образом, моделирование импедансных спектров было проведено с помощью ЭЭС с двумя последовательно-параллельно соединенными R – CPE -цепочками (рис. 3.59г). Использование элемента CPE вместо идеальной емкости C , как и в случае покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8, обусловлено неоднородностью поверхностной структуры покрытий. Комбинация структурных элементов R – CPE описывает соответствующие параметры исследуемых поверхностных слоев, указанные выше для покрытий, сформированных на магниевом сплаве. Значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$, для образцов АТМg+ГП-ГНТт-Б ($24\,440 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) было в 20 раз выше величины модуля

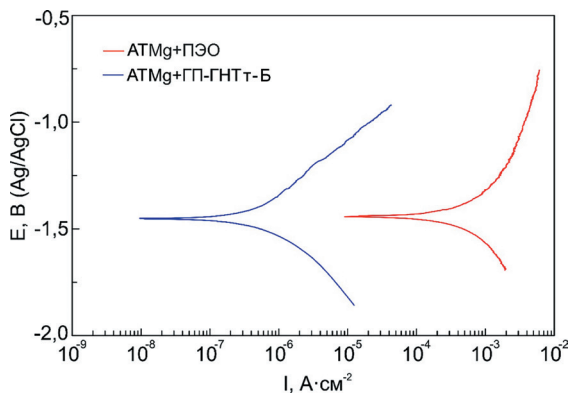


Рис. 3.65. Поляризационные кривые, полученные для образцов АТМг с двумя типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

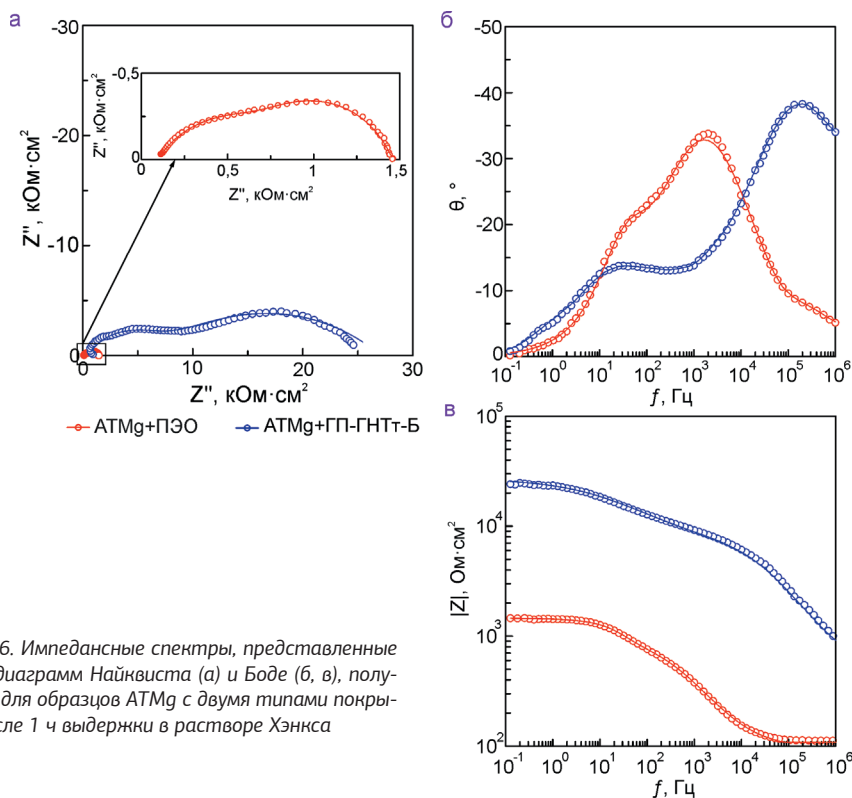


Рис. 3.66. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), полученные для образцов АТМг с двумя типами покрытий после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

для образца, обработанного методом ПЭО ($1200 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Также происходит существенное увеличение диаметра полуокружности на комплексной плоскости (рис. 3.66а) и рост параметров защитных слоев (R_1 и R_2) в 19 раз – с 1833 до $34\,922 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (табл. 3.23), свидетельствуя об увеличении сопротивления исследуемого образца к протеканию процессов коррозии.

Таблица 3.22

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч выдержки образцов в растворе Хэнкса

Тип образца	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_{\text{ц}}}$, Ом·см ²
АТМg+ПЭО	221,10	226,26	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-1,44	$1,46 \cdot 10^2$	1200
АТМg+ГП-ГНТ-Б	421,69	263,7	$7,08 \cdot 10^{-7}$	-1,45	$9,97 \cdot 10^4$	24 440

Таблица 3.23

Расчетные параметры ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов после 1 ч выдержки в растворе Хэнкса

Тип образца	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	
АТМg+ПЭО	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,59	634	$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,57	1 199
АТМg+ГП-ГНТ-Б	$2,52 \cdot 10^{-7}$	0,54	10 781	$6,43 \cdot 10^{-6}$	0,62	24 141

Таким образом, на основе комплексного анализа уровня коррозионной стойкости поверхностных слоев установлено, что формирование на базе ПЭО-слоя гибридных покрытий, содержащих нанотрубки галлузита, загруженные ингибитором коррозии бензотриазолом, в матрице поликапролактона, способствует существенному повышению устойчивости магниевых сплавов МА8 и образца магния, полученного по аддитивной технологии, к протеканию коррозионных процессов. Приведенные результаты указывают на высокую эффективность и универсальность применения предложенного способа модификации поверхности цветных металлов.

3.3.2 Механизм деградации и самозалечивания сплава с ГНТ-содержащим покрытием, импрегнированным бензотриазолом

На основе комплексной оценки состава и свойств покрытий, сформированных на базе метода ПЭО и содержащих поликапролактон и галлузитные нанотрубки с ингибитором коррозии, была предложена модель механизма коррозионной деградации (рис. 3.67). При формировании питтинга, в результате проникновения агрессивной среды к подложке материала и деградации покрытия, протекают традиционные для коррозии магния реакции (1.7, 1.8, 1.10, 2.5): растворение магния с выделением ионов Mg^{2+} (на анодном участке) и выделение водорода с образованием ионов OH^- (на катодном участке), способствующие повышению локальных значений водородного показателя исследуемой среды (рис. 3.67а). Так как бензотриазол может отдавать протон (H^+) и действовать как слабая кислота ($pK_a = 8,2$), то повышенное значение pH среды обуславливает высвобождение бензотриазола из используемых наноконтейнеров (ГНТ) с дальнейшей ионизацией до аниона ВТА-Н⁻ в соответствии с реакцией (3.4) [58].

Диссоциированный бензотриазол имеет два атома азота, способных образовывать связи с катионами магния, высвобождаемыми в процессе деградации материала под-

ложки (рис. 3.67б). При этом каждый катион Mg^{2+} может координироваться с четырьмя лигандами азота, формируя по реакции (3.5) комплекс $Mg(BTA-H)_2$ за счет связи $Mg-N$ (рис. 3.67в). В результате ионного взаимодействия на поверхности магния в области дефекта формируется кристаллический слой оксидно-гидроксидной пленки магния $Mg(OH)_2$, слой гидроксиапатитоподобных продуктов коррозии (mHA), образующихся согласно реакции (2.6), а также слой, содержащий адсорбированный из раствора ингибитор коррозии бензотриазол (рис. 3.67в) [10,58,106].

Таким образом, в данном разделе представлены способы создания на биodeградируемых магниевых сплавах (на примере сплава МА8) и образце магния, изготовленного методом лазерной порошковой наплавки (АТМg), многофункциональных гибридных защитных покрытий с улучшенными барьерными свойствами для практического применения материалов в хирургической медицине. Покрытия этого типа содержат нанотрубки галлуазита, загруженные ингибитором коррозии бензотриазолом, в биорезорбируемой полимерной матрице поликапролактона.

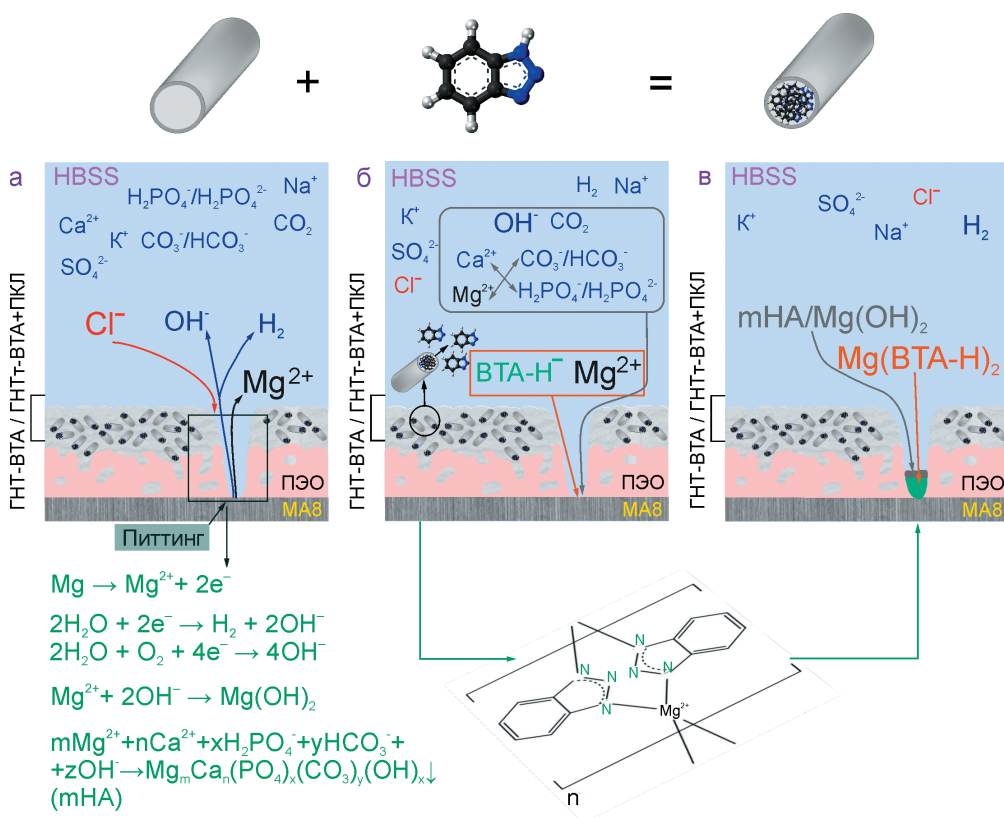


Рис. 3.67. Модель механизма коррозионной деградации образцов с гибридными покрытиями, содержащими галлазитные трубки с ингибитором в полимерной матрице поликапролактона, в растворе Хэнкса

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способов создания самозалечивающихся покрытий с использованием различных наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. Исследованы способы модификации поверхности биорезорбируемого магниевого сплава (на примере МА8, система Mg–Mn), а также магния АТМg, полученного по аддитивной технологии, путем формирования гибридных покрытий, содержащих органические биосовместимые ингибиторы коррозии и биорезорбируемый полимерный материал с целью снижения скорости деградации сплава за счет функции активной защиты от коррозии пролонгированного действия.

Методом ПЭО на поверхности материала сформировано пористое керамикоподобное покрытие, содержащее периклаз (MgO) и форстерит (Mg₂SiO₄). То, что все элементы, входящие в состав соединений поверхностного слоя, являются микро- и макроэлементами человеческого тела, свидетельствует о биосовместимости полученных покрытий. Установлено, что морфология поверхности ПЭО-покрытия позволяет провести дальнейшую функционализацию за счет направленного импрегнирования модифицирующими агентами.

Определены безвредные для человека ингибирующие вещества, пригодные для защиты от коррозии перспективных в биомедицине магниевых сплавов. На примере бензотриазола (ВТА, Б) и олеата натрия (NaOl, OH) подобран и оптимизирован способ наиболее эффективного импрегнирования пор ПЭО-слоя ингибиторами коррозии, а также снижения скорости его выхода из гетерооксидной матрицы (удержания ингибиторов в порах покрытия) путем обработки полученных композиционных покрытий биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ). Представлены способы создания гибридных покрытий путем последовательного импрегнирования базового ПЭО-слоя NaOl/ВТА в концентрациях 0,05 и 0,1 М, затем ПКЛ, а также одностадийным нанесением NaOl/ВТА в тех же концентрациях и ПКЛ из раствора на основе дихлорметана.

Показано, что среди олеатсодержащих покрытий, сформированных на сплаве магния МА8, наилучшей коррозионной стойкостью обладают гибридные покрытия, сформированные на ПЭО-слое в две стадии. Для них наибольшая зафиксированная величина модуля импеданса $|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}}$ (15 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl) составила $1\,140\,200\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, плотность токов коррозии и значение поляризационного сопротивления – $I_c = 2,98\cdot 10^{-9}\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_p = 2,99\cdot 10^7\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (24 ч выдержки в агрессивной среде). Среди бензотриазолсодержащих покрытий наилучшие барьерные свойства установлены у одностадийных гибридных покрытий. Для них $|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}} = 699\,190\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (17 ч выдержки в растворе хлорида натрия), $I_c = 3,02\cdot 10^{-8}\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_p = 1,84\cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (24 ч выдержки). Среди покрытий, полученных на АТМg, наилучшие защитные свойства проявили олеатсодержащие гибридные покрытия АТМg+ГП-ОН ($|Z|_{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}} = 55\,630\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_c = 3,71\cdot 10^{-8}\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$).

Проведена оценка электрохимического поведения гибридных покрытий на сплаве МА8 с ПЭО-слоем, обработанным последовательно ингибитором и поликапролактоном, при долговременной выдержке в растворе, имитирующем плазму крови человека (раствор Хэнкса, Hanks's Balanced Salt Solution, HBSS). Олеат- и бензотриазолсодержащие поверхностные слои характеризуются стабильностью коррозионного поведения в течение 7 сут выдержки в этом растворе. Следовательно, данные покрытия могут обе-

спечить уровень коррозионной защиты, необходимый и достаточный для обеспечения механической целостности хирургического имплантата в течение начального периода формирования костной ткани – фазы костеобразования (7–10 сут с момента перелома).

Волюмометрические и гравиметрические испытания подтвердили результаты, полученные традиционными электрохимическими методами. Образцы с ГП-ОН 01-П характеризуются наименьшим объемом выделившегося водорода ($V_{H_2} = 85$ мкл/см²) и наименьшей потерей массы ($0,0132 \pm 0,0026$ мг·см⁻²·день⁻¹) среди ПЭО-слоев, импрегнированных ингибитором коррозии.

Методом ВЭЖХ установлено, что запечатывание пор ПЭО-покрытия полимерным материалом способствует существенному снижению количества ингибитора, диффундирующего в коррозионно-активный раствор. Это важно для пролонгирования эффекта активной антикоррозионной защиты формируемых гибридных слоев. Результат подтверждает эффективность предложенного способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов.

Разработан способ направленной модификации сформированного в силикатно-фторидном электролите ПЭО-слоя, выступающего в роли пористой матрицы для дальнейшей функционализации с помощью синтезированных на его поверхности слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Представлено два метода интеркаляции СДГ ингибитором коррозии (бензотриазол): при синтезе СДГ (ПЭО-СДГ(Б)) и после образования СДГ (ПЭО-СДГ-Б) на поверхности, обработанной ПЭО. Анализ химического состава подтвердил формирование СДГ-структур и их интеркаляцию бензотриазолом.

Образец ПЭО-СДГ(Б) продемонстрировал самые высокие защитные свойства среди сплавов с покрытием, содержащим СДГ и бензотриазол, в течение 24 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl. Начальное значение поляризационного сопротивления для ПЭО-СДГ(Б) в 90 раз превышало величину для образца с базовым ПЭО-слоем. Установлено снижение скорости коррозии для образцов в следующей последовательности: ПЭО→ПЭО-СДГ→ПЭО-СДГ-Б→ПЭО-СДГ(Б). Скорость коррозии ПЭО-СДГ(Б) была на 30 % ниже, чем у образца с базовым ПЭО-покрытием. Анализ SVET/SIET-данных выявил на микроуровне снижение во времени коррозионной активности образцов, содержащих ингибитор коррозии. Показано уменьшение площади активной щелочной зоны и значений локальной плотности тока в области искусственно созданного двухточечного дефекта.

Разработан способ формирования гибридного покрытия с функцией активной защиты от коррозии при использовании в качестве наноконтейнеров для ингибитора галлузитных нанотрубок (ГНТ). Определен оптимальный способ импрегнирования ГНТ ингибитором коррозии бензотриазолом и их введения в матрицу биорезорбируемого полимерного материала – поликапролактона. Исследованы гибридные покрытия, содержащие травленные (для увеличения объема внутренних полостей с 10 до 17 нм) и нетравленные ГНТ, загруженные ВТА, в составе полимерной матрицы ПКЛ, а также, для оценки эффективности ингибитора, композиционное покрытие, содержащее поликапролактон и ГНТ без ингибитора. Определен элементный и химический состав сформированных защитных слоев и установлено распределение наноконтейнеров с ингибитором по толщине гибридных покрытий.

Наилучшую коррозионную стойкость при долговременной выдержке в растворе Хэнкса проявляют образцы сплава МА8 с гибридным покрытием, содержащим

травленные ГНТ с бензотриазолом: $|Z|_{f=0.1\Gamma_{\text{ц}}} = 1\,020\,000\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_c = 9,8\cdot 10^{-9}\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_p = 2,4\cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (после 24 ч выдержки). При тестировании этих образцов в 0,9% растворе NaCl для них был зафиксирован наименьший объем выделившегося водорода ($V_{\text{H}_2} = 0,13\text{ мл/см}^2$), наименьшая потеря массы ($0,07\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{день}^{-1}$) и наименьшая скорость коррозии ($0,14\text{ мм/год}$) среди всех галлуазитсодержащих образцов. Образец магния, полученный по аддитивной технологии, также существенно улучшил свои барьерные свойства в результате формирования на его поверхности гибридного покрытия: поляризационное сопротивление (R_1+R_2) повысилось в 19 раз по сравнению с образцом с ПЭО-слоем (с $1833\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до $34\,922\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для АТМg+ГП-ГНТ-Б).

Оценена локальная электрохимическая активность образцов с гибридным покрытием, содержащим травленные ГНТ с бензотриазолом, *in vitro* в растворе Хэнкса. Установлено, что в процессе 24 ч выдержки таких образцов с предварительно созданным в покрытии поверхностным дефектом наблюдается подавление процесса коррозии на микроуровне, подтверждающее проявление эффекта самозалечивания. Для данных образцов были зафиксированы невысокие значения локальной плотности тока и pH в течение всего эксперимента.

Установлен механизм деградации образцов с гибридными бензотриазолсодержащими слоями и определено участие ингибитора коррозии в процессе самозалечивания. В результате активации коррозионного процесса и контролируемого выхода ингибитора из пор ПЭО-покрытия, СДГ или ГНТ происходит снижение коррозионной активности материала за счет адсорбции ВТА на поверхности магния и его сплавов в области дефекта и образования комплекса $\text{Mg}(\text{ВТА}-\text{H})_2$. Такой пассивирующий слой препятствует проникновению агрессивных хлорид-ионов и обеспечивает формирование кристаллических продуктов коррозии, защищающих материал от деградации.

Сравнительный анализ уровня защитных свойств сформированных покрытий свидетельствует о положительном влиянии применения альтернативных по отношению к порам ПЭО-слоя наноконтейнеров для ингибитора коррозии (СДГ, ГНТ) на повышение антикоррозионных характеристик сплава магния. В случае низкой совместимости матрицы ПЭО-покрытия и выбранного ингибитора такие нанорезервуары могут быть использованы для повышения эффективности процесса самозалечивания защитного слоя.

На основе результатов комплексного анализа установлена эффективность и перспективность применения гибридных покрытий, содержащих различные наноконтейнеры (поры ПЭО-слоя, слоистые двойные гидроксиды, галлуазитные нанотрубки), загруженные биосовместимым ингибитором коррозии, и биорезорбируемый полимерный материал поликапролактон для контроля над процессом резорбции изделий биомедицинского назначения из магния и его сплавов. Сформированное на поверхности магниевого сплава и магния, полученного по аддитивной технологии, smart-покрытие может расширить область практического применения функционального и конструкционного материала.