

УДК 544.6.18

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ, ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. А. С. Гнеденков*, С. Л. Синебрюхов, А. Д. Номеровский, С. В. Гнеденков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*e-mail: asg17@mail.com

Поступила в редакцию 08.10.2024

После доработки 16.10.2024

Принята в печать 28.10.2024

Методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава MA8 сформирована пористая керамикоподобная матрица. Проведена функционализация поверхности гетерооксидного слоя путем формирования пленки из слоистых двойных гидроксидов. Предложено несколько методов интеркаляции образованных наноконтейнеров ингибитором коррозии (бензотриазолом). Изучены состав, морфология, коррозионное поведение и механизм самозалечивания сформированного покрытия.

Ключевые слова: магниевый сплав, плазменное электролитическое оксидирование, слоистые двойные гидроксиды, ингибитор коррозии

DOI: 10.31857/S0040357124060104 EDN: VHKEUK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработке защитных “умных” (*smart*) покрытий с ингибиторами коррозии уделяется большое внимание. Такие покрытия могут эффективно восстановить свои защитные свойства при образовании дефектов при выдержке материала в агрессивной среде. *Smart*-покрытия содержат ингибиторы коррозии, которые активируются при повреждении защитного слоя. Разработка самозалечивающихся покрытий особенно актуальна для таких электрохимически активных материалов, как магний и его сплавы, так как в процессе эксплуатации изделия могут появиться микродефекты, усекающие коррозию.

Следует отметить, что при формировании *smart*-покрытий особое внимание необходимо уделять резервуарам для ингибитора коррозии [1–6]. В настоящее время изучается возможность использования в качестве резервуаров для ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Слоистые двойные гидроксиды представляют собой смешанные гидроксиды металлов различной валентности, как правило Me^{2+} и Me^{3+} , с анионами и молекулами воды в межслоевом пространстве [7–10]. Данная особенность стро-

ения СДГ позволяет использовать их в качестве контейнеров для загрузки ингибиторов в межслоевое пространство в виде нейтральных молекул или анионов [11–14].

Одним из подходов для защиты магниевых сплавов от коррозии является формирование на их поверхности защитных покрытий, состоящих из СДГ [11,15]. Однако недостатком данного подхода является плохая адгезия такого покрытия к подложке, что существенно снижает срок службы изделия. В то же время слой СДГ, полученный на поверхности и в порах покрытия, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [16–18], может быть надежно зафиксирован благодаря развитой структуре ПЭО-слоя. Дополнительная загрузка СДГ ингибитором коррозии будет обеспечивать восстановление защитных свойств покрытия при повреждении. Однако формирование СДГ на поверхности ПЭО-покрытия представляет собой сложную задачу. Подобных исследований в настоящее время в литературе встречается немного [7,19,20].

В данной статье СДГ были сформированы на керамикоподобном ПЭО-покрытии, и проведена последующая функционализация защитного

слоя. В работе представлены различные методы интеркаляции СДГ ингибитором коррозии магния, бензотриазолом (ВТА) 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 разработка способов формирования экологически безопасного композиционного smart-покрытия на поверхности магниевого сплава для его практического применения в качестве функционального и конструкционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали пластины из магниевого сплава MA8 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.

В данной работе приняты следующие обозначения образцов: ПЭО – образец с ПЭО-покрытием; ПЭО-СДГ – образец с ПЭО-покрытием после формирования на его поверхности СДГ; ПЭО-СДГ-ВТА – образец с ПЭО- и СДГ-слоями после обработки в растворе ингибитора коррозии, бензотриазола; ПЭО-СДГ(ВТА) – образец с ПЭО-покрытием после формирования на его поверхности СДГ из раствора с бензотриазолом.

Базовое ПЭО-покрытие формировали в силикатно-фторидном электролите, содержащем $15 \text{ г л}^{-1} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $5 \text{ г л}^{-1} \text{NaF}$ в биполярном режиме. pH и проводимость электролита составляли 13.0 и $20.42 \text{ мСм см}^{-1}$ соответственно. Процесс плазменного электролитического оксидирования проводили в импульсном биполярном режиме в течение 600 с. Потенциал катодной фазы поддерживался на уровне – 30 В, а потенциал анодной фазы потенциодинамически увеличивался от 30 В до 300 В со скоростью 0.45 В с^{-1} . Длительность импульса составляла 30 мс с паузой 30 мс для каждой фазы.

Для формирования СДГ образцы с ПЭО-покрытием погружали в 40 г л^{-1} раствор NaOH , содержащий 50 г л^{-1} ЭДТА- Na_2 и 5 г л^{-1} Al ($\text{pH} = 13.5$), и выдерживали в течение 48 ч при температуре 60°C .

ПЭО-СДГ-ВТА: образцы ПЭО-СДГ погружали в водный раствор 0.05 М ВТА на 24 ч при комнатной температуре.

ПЭО-СДГ(ВТА): образцы с ПЭО-покрытием погружали в 40 г л^{-1} раствор NaOH , содержащий

50 г л^{-1} ЭДТА- Na_2 , 5 г л^{-1} Al и 0.05 М ВТА. Образцы выдерживали в течение 48 ч при температуре 60°C .

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). Поперечные шлифы образцов с покрытием готовили путем холодной заливки эпоксидной смолой (ViaFix, Struers, Дания) с последующей шлифовкой наждачной (SiC) бумагой с уменьшением зернистости от Р600 до Р1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers, Дания) с дисками MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм алмазных супензий соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с CuK_β -излучением при комнатной температуре. Измерения выполняли в диапазоне $2\theta = 4^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° . Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов и их оптические изображения получены с помощью конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. 2500 спектров комбинационного рассеяния были сняты с площади $25 \times 25 \text{ мкм}$ (50×50 спектров) в диапазоне от 200 до 1300 см^{-1} . Время интегрирования для получения каждого спектра комбинационного рассеяния составляло 1 с. Карты распределения СДГ и ВТА по поверхности образцов были построены при анализе спектров в диапазоне волновых чисел, соответствующем характеристическому для устанавливаемого вещества пику.

Испытания методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) 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 противоэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. EIS-спектры были записаны в диапазоне частот от 100 кГц до 100 мГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Потенциодинамическую поляризацию проводили в анодном направлении со скоростью развертки $1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C), анодный (β_a) и катодный (β_c) тафелевские углы наклона рассчитывали, моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера-Фольмера с использованием метода Левенберга-Маркварда.

Для изучения коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне проведены электрохимические исследования с использованием локальных сканирующих методов — метода сканирующего вибрирующего зонда (scanning vibrating electrode technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (scanning ion-selective technique, SIET) (Applicable Electronics, США). Для проведения локальных измерений исследуемый участок изолировали пчелиным воском. Активная площадь образца составляла около 3 мм^2 и включала два дефекта, созданных на станке с ЧПУ сверлом диаметром 300 мкм (Ri Di Precision, Китай). Подробная методика проведения SVET/SIET тестов представлена в работах [21–23]. Электролитом служил 0.05 М раствор NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и морфология покрытий. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения и рас-

пределение элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА), установленное с помощью ЭДС-картирования. Анализ полученных 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 раствором при формировании пленки СДГ (рис. 1). Содержание данных элементов в защитном слое образца ПЭО-СДГ(ВТА) составляет 18.8, 4.9 и 56.2% соответственно. Наличие 2–3 ат. % Al в покрытии является результатом формирования СДГ-слоя. Присутствие углерода в покрытии можно объяснить использованием ЭДТА-На₂ при синтезе СДГ. Содержание азота в ингибиторсодержащих покрытиях составляет около 1.5 ат. %, что позволяет предположить успешную импрегнацию покрытия ингибитором. Для образца ПЭО-СДГ-ВТА были получены близкие результаты ЭДС анализа. Содержание Mg, Si, O и Al составило 17.1, 3.9, 56.5 и 1.6% соответственно.

На рис. 2 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

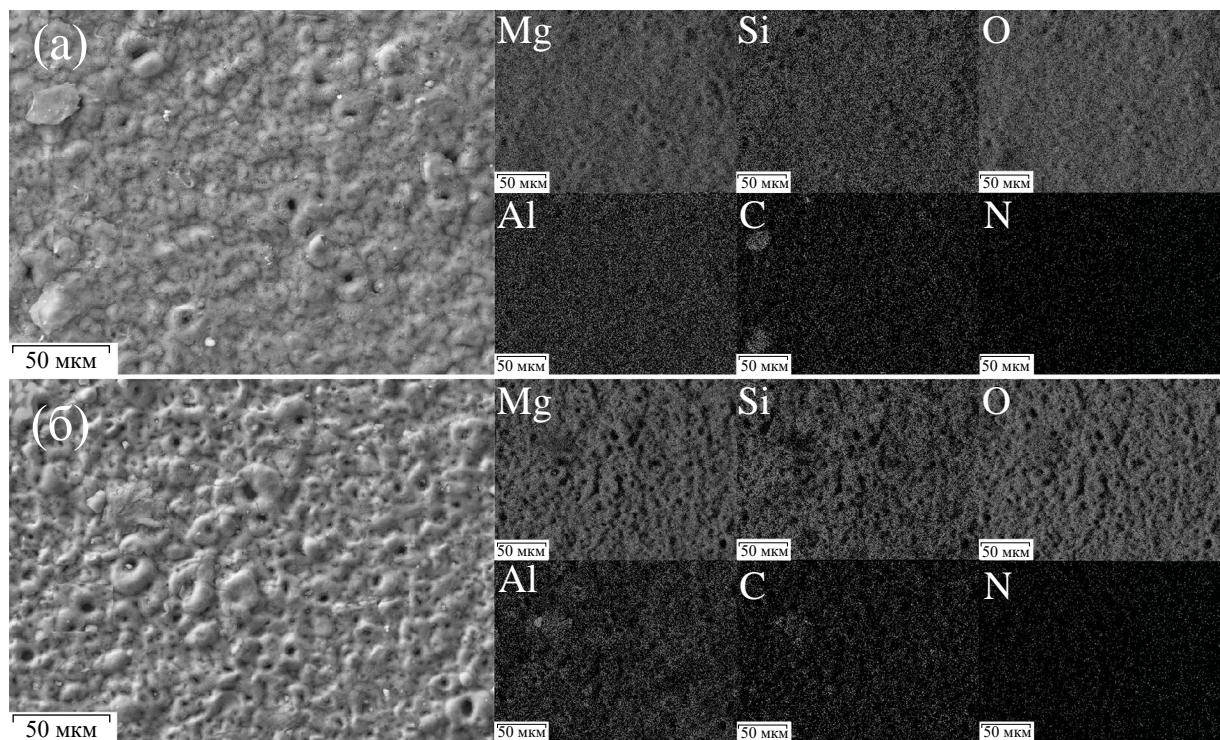


Рис. 1. СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА (верхняя панель, а) и ПЭО-СДГ(ВТА) (нижняя, б).

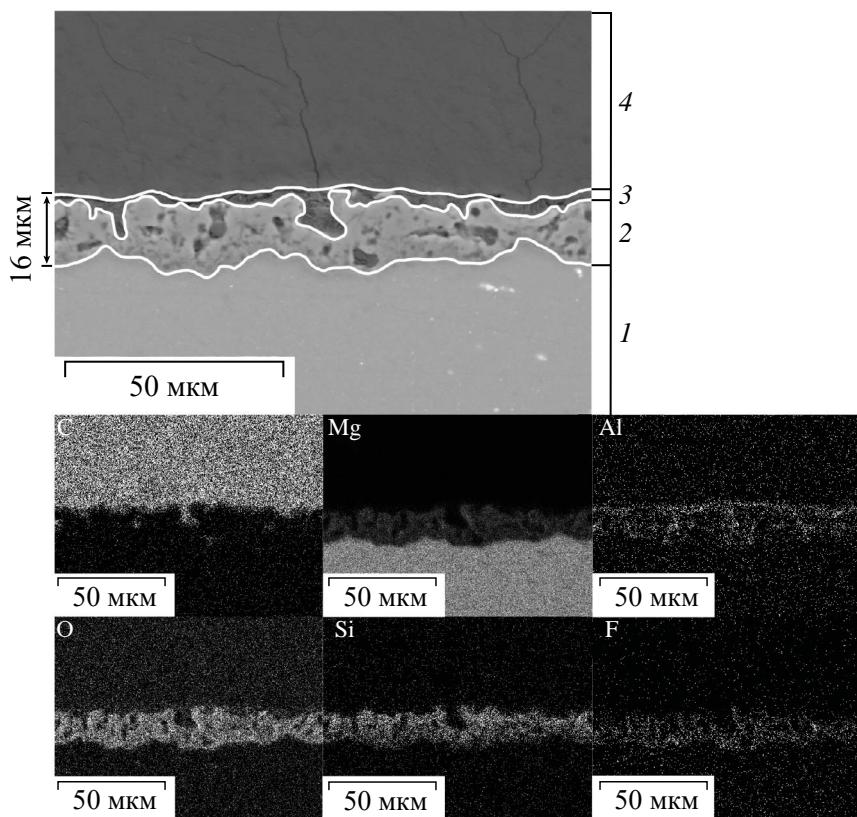


Рис. 2. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поперечному сечению покрытия образца ПЭО-СДГ. Области на СЭМ-изображении: сплав МА8 – 1, ПЭО-слой – 2, СДГ-слой – 3, эпоксидная смола – 4.

поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия. Общая толщина защитного покрытия составила 16 ± 2 мкм. Анализ распределения элементов по толщине покрытия показал, что относительное содержание магния уменьшается в следующем

направлении: ПЭО-слой, СДГ-слой. Установлено, что в состав ПЭО-покрытия преимущественно входят кислород, кремний, магний и фтор. Алюминий в основном присутствует в составе СДГ-слоя.

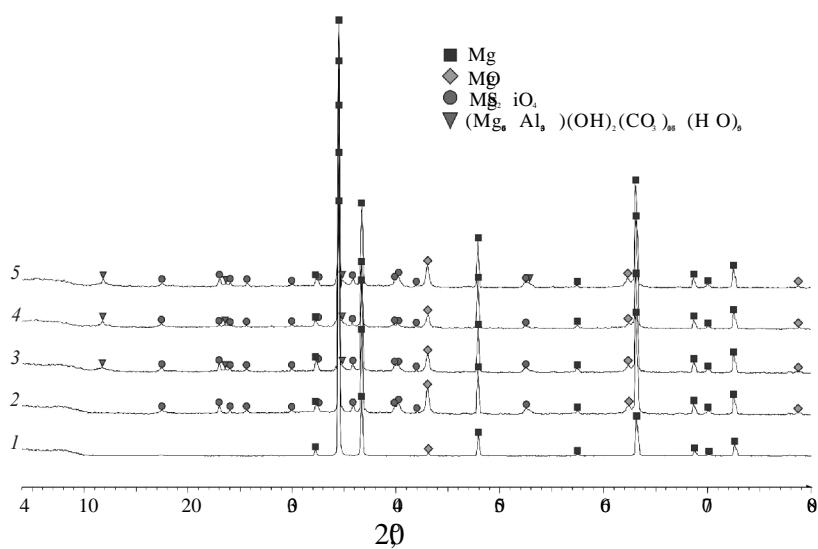


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные методом РФА, для сплава МА8 с различными защитными покрытиями. Исследованы образцы: МА8 – 1, ПЭО – 2, ПЭО-СДГ – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4, ПЭО-СДГ(ВТА) – 5.

На основании результатов анализа дифрактограмм образцов установлено формирование на поверхности ПЭО-покрытия слоистых двойных гидроксидов алюминия и магния в виде гидроталькита ($Mg_{0.667}Al_{0.333}(OH)_2(CO_3)_{0.167}(H_2O)_{0.5}$) (рис. 3). Характерные для данного соединения пики $2\theta = 11.6^\circ, 23.8^\circ$ и 34.8° имеют низкую интенсивность из-за малой толщины слоя СДГ на поверхности образца. РФА показал высокое содержание MgO и Mg_2SiO_4 в базовом ПЭО-покрытии.

С помощью конфокальной рамановской микроспектроскопии установлено распределение

СДГ и бензотриазола на поверхности покрытий (рис. 4).

На спектре комбинационного рассеяния порошка СДГ (рис. 4а) присутствуют два характеристических для данной структуры пика. Пик на 224 cm^{-1} связан с валентными колебаниями связи $M-O$, а пик высокой интенсивности на 1063 cm^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям связей $\nu_1(CO_3^{2-})$.

Анализ спектра порошка бензотриазола выявляет характерные для данного ингибитора полосы (рис. 4б). Интенсивный пик на 782 cm^{-1} со-

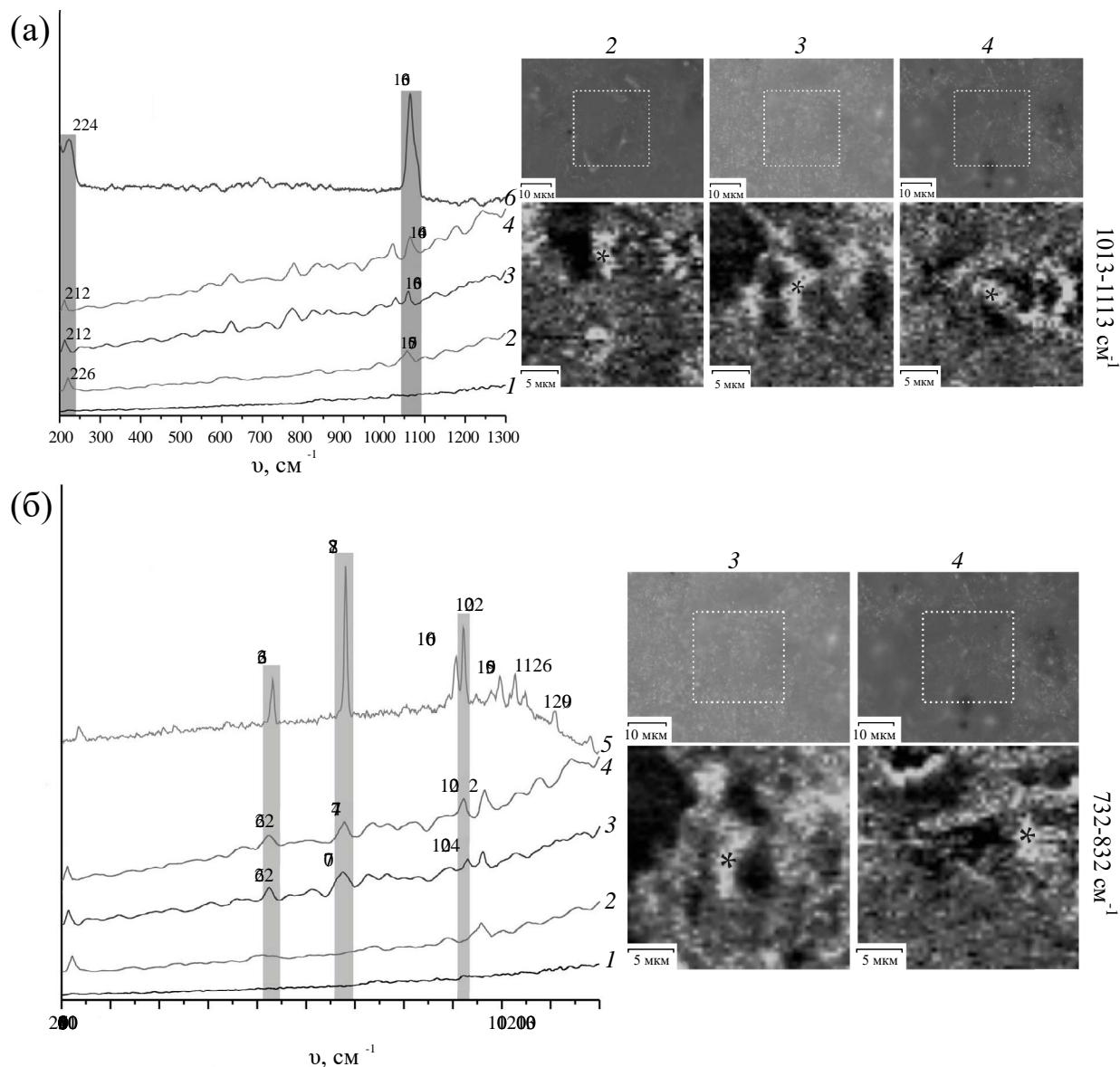


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения СДГ (а) и ВТА (б) для исследуемых образцов. Спектры комбинационного рассеяния для образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) были записаны в точках, отмеченных на картах. Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ-ВТА – 3, ПЭО-СДГ(ВТА) – 4, порошок ВТА – 5, порошок СДГ – 6.

отвечает “дышащим” колебаниям (“*breathing*” vibrations) связей C=C бензольного кольца. Полосы на 1006 cm^{-1} и 1022 cm^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей, вызванными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также $\delta(\text{CH})$ [24, 25]. Пики на 1095 cm^{-1} и 1126 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно. Узкий пик на 1209 cm^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Пик на 632 cm^{-1} описывает деформационные (крутильные) колебания связей триазольного цикла [24–26].

Для оценки распределения СДГ (рис. 4а) и ВТА (рис. 4б) в поверхностных защитных слоях был использован фильтр в области выраженных характеристических пиков для СДГ (1063 cm^{-1} , диапазон 1013–1113 cm^{-1}) и ВТА (782 cm^{-1} , диапазон 732–832 cm^{-1}). Полученные карты отражают распределение этих компонентов по поверхностной части покрытия. На нескольких участках была установлена невысокая концентрация СДГ и ВТА. Спектры комбинационного рассеяния, представленные на рис. 4, были записаны в точках, отмеченных на картах. О наличии СДГ

свидетельствует интенсивный пик на 1063 cm^{-1} , соответствующий симметричным валентным колебаниям связей $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$, и пик на 224 cm^{-1} , отвечающий за валентные колебания связи M–O. Кроме того, было установлено присутствие бензотриазола на поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) с отчетливыми пиками на 632, 782 и 1022 cm^{-1} . Эти пики связаны с деформационными (крутильными) колебаниями связей в триазольном кольце, “дышащими” колебаниями связей C=C в бензольном кольце и валентными колебаниями скелетных связей C=C в бензольном кольце соответственно.

Защитные свойства покрытий. Результаты оценки защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации представлены на рис. 5 и в таблице. Плотность тока коррозии (I_c) снизилась по сравнению с базовым ПЭО-слоем в 4 и 29 раз для покрытий, содержащих СДГ, импрегнированные ВТА, при использовании двухступенчатой и одноступенчатой обработки соответственно (табл.).

Анализ результатов испытаний, проведенных методом электрохимической импедансной спек-

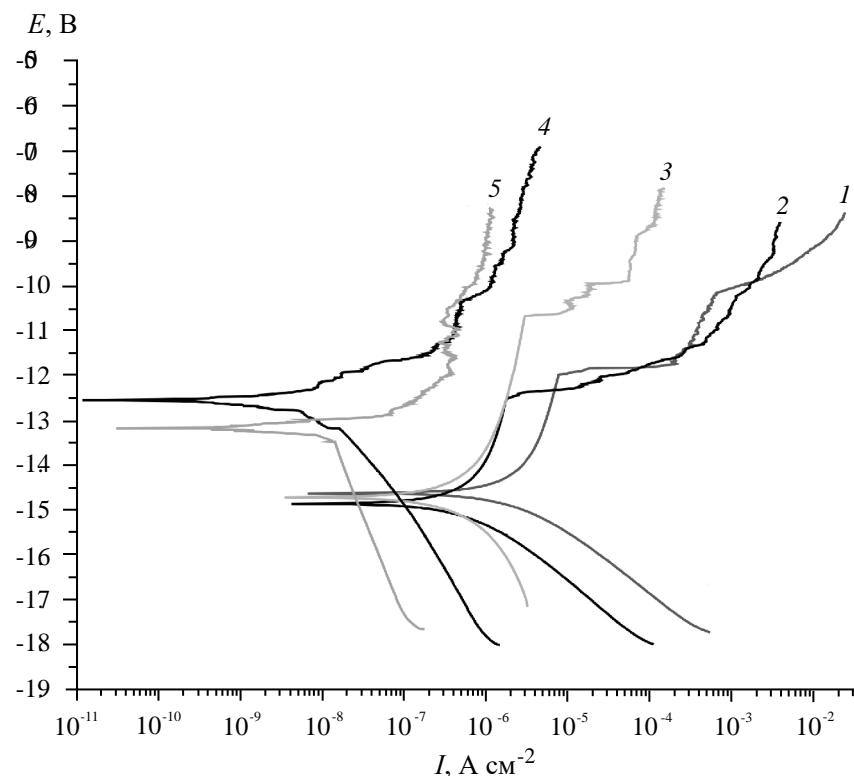


Рис. 5. PDP-кривые для образцов после 1 ч выдержки в 3.5% растворе NaCl. Исследованы образцы: МА8 – 1, ПЭО – 2, ПЭО-СДГ – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4, ПЭО-СДГ(ВТА) – 5.

Таблица. Рассчитанные электрохимические параметры для исследуемых образцов после 1 ч выдержки в 3.5% NaCl

Образец	E_C , В (Ag/AgCl)	I_C , А см $^{-2}$	β_a , мВ	β_c , мВ	$ Z _{f=0.1\text{Гц}}$, Ом·см 2
МА8	-1.51	$1.7 \cdot 10^{-5}$	43.3	169.9	2.68×10^3
ПЭО	-1.41	$4.1 \cdot 10^{-7}$	97.2	251.6	8.37×10^3
ПЭО-СДГ	-1.42	$3.5 \cdot 10^{-7}$	135.3	543.7	2.02×10^4
ПЭО-СДГ-ВТА	-1.25	$8.8 \cdot 10^{-8}$	93.4	183.8	6.56×10^4
ПЭО-СДГ(ВТА)	-1.32	$1.4 \cdot 10^{-8}$	65.5	484.2	8.48×10^5

троскопии, также указывает на то, что покрытие на образце ПЭО-СДГ(ВТА) обладает самыми высокими защитными свойствами после 1 ч выдержки в 3.5% растворе NaCl. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0.1 Гц ($|Z|_{f=0.1\text{Гц}}$) составило 8.48×10^5 Ом см 2 (табл.).

Для изучения коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне локальными электрохимическими методами 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 pH (рис. 6) в области дефекта обнаруживаются участки локального повышения водородного показателя (светлая область), площадь которых со временем уве-

личивается, что указывает на интенсивный коррозионный процесс. Увеличение pH является результатом протекания катодной реакции при коррозии магния, характеризующейся выделением H_2 и OH^- . Карта распределения локальных значений плотности тока (рис. 7а, образец ПЭО) отражает расширение анодной зоны (область, отмеченная черным цветом) внутри области дефекта с течением времени выдержки образца. Аналогичные наблюдения были сделаны для образца ПЭО-СДГ. SIET- и SVET-карты отображают увеличение площади зоны с высокими локальными значениями pH и плотности тока. Поскольку в составе защитных покрытий отсутствует ингибитор коррозии, процесс ускоряется. Напротив, для образцов, содержащих ВТА, наблюдалось снижение

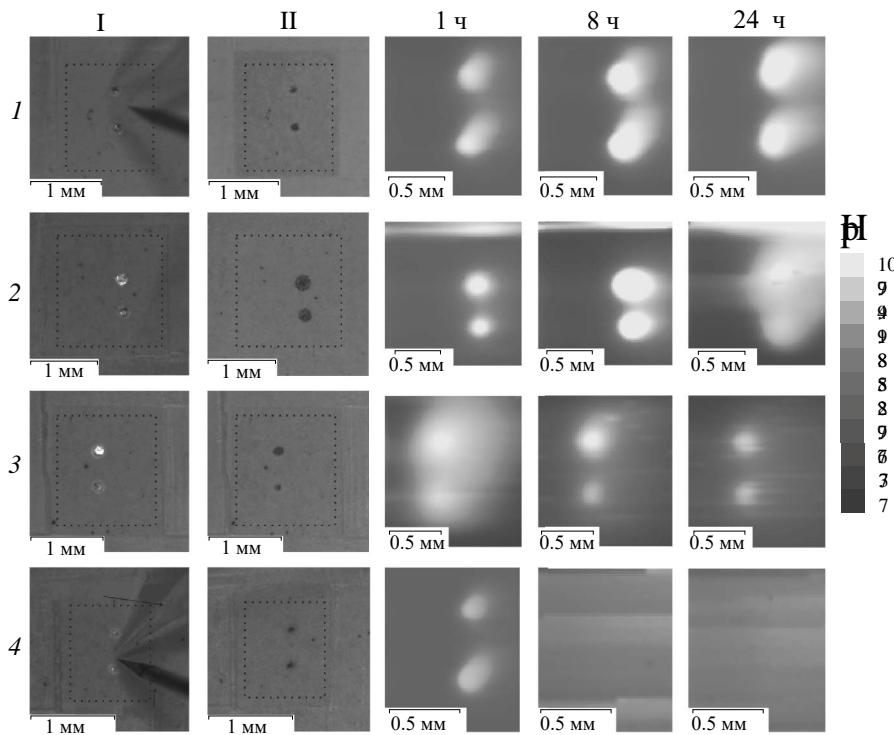


Рис. 6. Распределение локального pH (SIET-карты) на поверхности защитных покрытий с искусственно созданными дефектами, полученное при разном времени выдержки образцов в 0.05 М растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков (до выдержки – I, после 24 ч выдержки – II). Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ(ВТА) – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4.

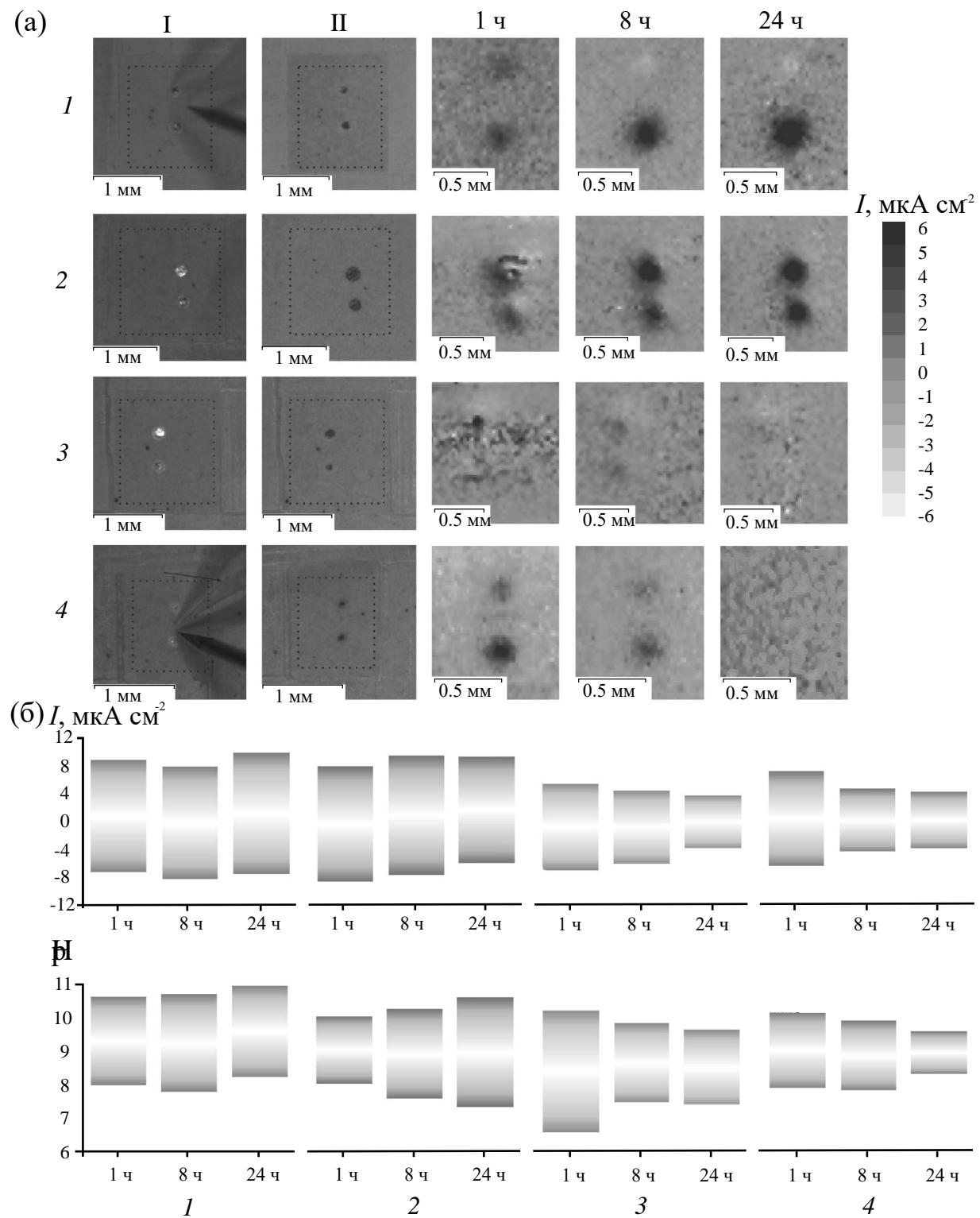


Рис. 7. Распределение локальной плотности тока (SVET-карты) для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий, полученное при разном времени выдержки образцов в 0,05 М растворе NaCl , и оптические изображения сканированных участков (до выдержки – I, после 24 ч выдержки – II) (а). Изменение локального pH и локальной плотности тока для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий при выдержке в 0,05 М растворе NaCl (б). Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ(ВТА) – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4.

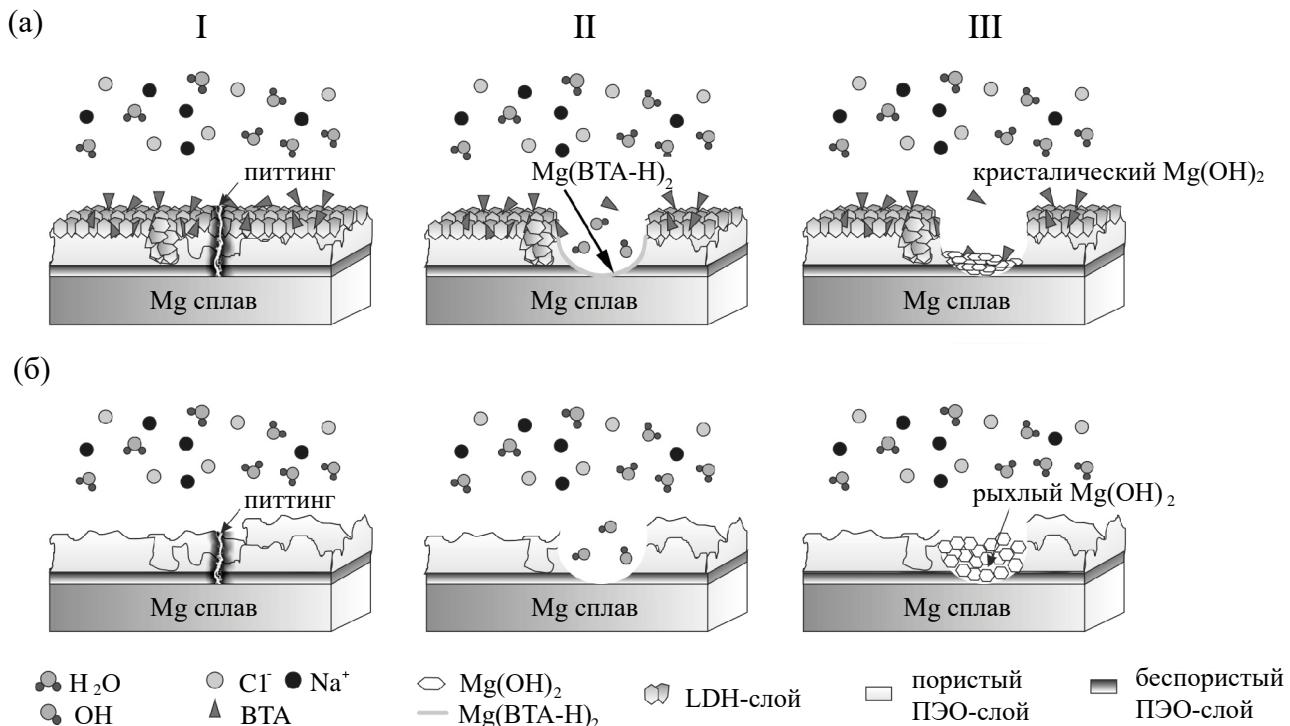


Рис. 8. Механизм коррозионной деградации магниевого сплава MA8 с ПЭО-СДГ(ВТА)-покрытием (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициация коррозионного процесса, приводящая к растворению магния (а, б); диффузия ВТА в дефектную зону с образованием $Mg(BTA-H)_2$ (а); III – молекулы ВТА и слой $Mg(BTA-H)_2$, ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $Mg(OH)_2$ (а); рыхлые продукты $Mg(OH)_2$ образуются в зоне дефекта базового ПЭО-покрытия (б).

локальных токов и уменьшение площади щелочной области внутри дефекта при выдержке образцов в коррозионной среде. В случае образца ПЭО-СДГ(ВТА) изменения (уменьшение) pH и локальной плотности тока более выражены в сравнении с ПЭО-СДГ-ВТА. Снижение электрохимической активности области с высокими локальными значениями pH и плотности анодного тока в зоне дефектов проходит через 8 ч выдержки.

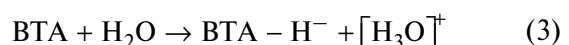
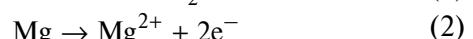
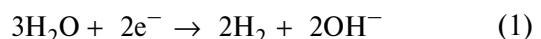
Полученные с помощью локальных сканирующих электрохимических методов результаты обобщены в виде гистограммы (рис. 7б), отражающей минимальные и максимальные локальные значения pH и плотности тока для каждого образца. Изменение во времени этих параметров свидетельствует о пассивации образцов с покрытиями, содержащими ингибитор. Для образцов, не содержащих ВТА, коррозионная активность возрастает со временем выдержки.

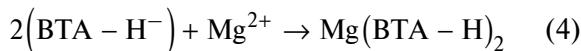
Механизм активной антикоррозионной защиты сплава с СДГ-содержащим покрытием, импрегнированным ВТА. На основе анализа полученных экспериментальных данных предложен механизм процесса восстановления защитных свойств по-

крытия, содержащего слоистые двойные гидроксиды, с ингибитором (ПЭО-СДГ(ВТА)). Для сравнения приведена модель коррозионной деградации сплава с базовым ПЭО-слоем.

Инициация коррозии происходит в области искусственного дефекта композиционного покрытия, состоящего из ПЭО-слоя и СДГ-слоя, импрегнированного бензотриазолом (рис. 8, Ia). При контакте зоны дефекта с агрессивной средой происходит локальное подщелачивание среды и растворение магния согласно реакциям (1) и (2) (рис. 8, IIa).

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) (как показано на рис. 8, IIa). Молекулы ВТА и комплекс $Mg(BTA-H)_2$ образуют участки, на которых происходит активация образования $Mg(OH)_2$ (5) (рис. 8, IIIa).





Аналогичный процесс происходит в области дефекта в базовом ПЭО-покрытии без СДГ и ингибитора (рис. 8, Iб). В дефекте ПЭО-покрытия инициируется процесс деградации магниевого сплава (рис. 8, IIб), в результате чего формируется некристаллический и неплотный слой гидроксида магния (рис. 8, IIIб). В образце же ПЭО-СДГ(BTA) (рис. 8, IIIа) за счет формирования комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$, образуется более компактный и кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Следовательно, образование продуктов коррозии происходит с меньшей скоростью, что приводит к более эффективному заживлению дефектного участка поверхности [4, 27–29]. Образование комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$ (4) также будет препятствовать снижению коррозионной активности образца с ингибиторсодержащим покрытием. В отсутствии комплекса, снижающего скорость коррозии, скорость образования гидроксида магния выше. Более высокая скорость образования продуктов коррозии приводит к формированию крупных кристаллов, представляющих более рыхлый защитный слой.

Представленный в данной статье метод формирования СДГ может быть использован для улучшения защитных свойств других систем ПЭО-покрытий, разработанных для магниевых сплавов. Такой подход позволяет обеспечить длительную антакоррозионную защиту магния и его сплавов, что расширяет возможности применения этих материалов 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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, BTA): при синтезе СДГ (ПЭО-СДГ(BTA)) и после образования СДГ (ПЭО-СДГ-BTA) на поверхности, обработанной ПЭО. Анализ химического соста-

ва подтвердил формирование СДГ-структур и их интеркаляцию бензотриазолом.

Образец ПЭО-СДГ(BTA) продемонстрировал самые высокие защитные свойства среди исследуемых образцов при выдержке в 3.5% растворе NaCl. Анализ SVET/SIET-данных выявил на микроуровне снижение во времени коррозионной активности образцов, содержащих ингибитор коррозии. Показано уменьшение со временем выдержки в коррозионной среде площади щелочной зоны и локальных значений плотности тока в области искусственно созданного дефекта.

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 СДГ происходит снижение коррозионной активности материала за счет адсорбции BTA на поверхности магния и его сплавов в области дефекта и образования комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$. Такой пассивирующий слой препятствует проникновению агрессивных хлорид-ионов и обеспечивает формирование кристаллических продуктов коррозии, защищающих материал от деградации.

Локальные электрохимические испытания, формирование покрытия и моделирование механизма самовосстановления защитного слоя выполнены при поддержке Гранта РНФ (проект № 24-73-10008). Изучение структуры, состава и кинетики коррозионных процессов традиционными электрохимическими методами выполнено при поддержке Гранта РНФ (проект № 20-13-00130). Данные РФА получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWFN(0205)–2024–0001).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E	потенциал, В;
E_c	потенциал коррозии, В;
I	плотность тока, А см^{-2} ;
I_c	плотность тока коррозии, А см^{-2} ;
$ Z $	модуль импеданса, Ом см^2 ;
$ Z _{f=0.1\text{ Гц}}$	модуль импеданса, записанный на частоте 0.1 Гц, Ом см^2 ;
2θ	двойной брэговский угол при съемке РФА-спектра;
β_a	тафелевский угол наклона анодного участка поляризационной кривой, В;
β_c	тафелевский угол наклона катодного

участка поляризационной кривой, В;
 δ деформационные колебания связи;
 ν волновое число, см^{-1} ;
 υ валентные колебания связи.

ИНДЕКСЫ

а анодный участок поляризационной кривой;
 с катодный участок поляризационной кривой;
 С коррозия;
 f=0.1 Гц частота съемки импедансного спектра, равная 0.1 Гц

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen Q., Lu X., Serdechnova M., Wang C., Lamaka S., Blawert C., Zheludkevich M.L., Wang F. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container // Corros. Sci. 2022. V. 209. P. 110785.
- Li J., He N., Li J., Fu Q., Feng M., Jin W., Li W., Xiao Y., Yu Z., Chu P. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement // Surf. Coat. Tech. 2022. V. 439. P. 128442.
- Shulha T., Serdechnova M., Lamaka S. V., Lu X., Feiler C., Blawert C., Zheludkevich M.L. Corrosion Inhibitors Intercalated into Layered Double Hydroxides Prepared In Situ on AZ91 Magnesium Alloys: Structure and Protection Ability // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 4. P. 6098.
- Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // Corros. Sci. 2016. V. 111. P. 753.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hybrid Coatings for Active Protection against Corrosion of Mg and Its Alloys // Polymers. 2023. V. 15. № 14. P. 3035.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys // Polymers. 2023. V. 15. № 1. P. 202.
- Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding. B: Springer, 2005.
- Xu Z., Wu Y., Zhang Z., Wang Y., Hu J., Ma Y., Zhang Z., Huang H., Wei J., Yu Q., Shi C. A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete // J. Build. Eng. 2023. V. 70. P. 106303.
- Kasneryk V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L. LDH has been grown: What is next? Overview on methods of post-treatment of LDH conversion coatings // Appl. Clay Sci. 2023. V. 232. P. 106774.
- Pan S.-Q., Zhang F., Wen C., Zeng R.-C. Advances in Mg-Al-layered double hydroxide steam coatings on Mg alloys: A review // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 5. P. 1505.
- Pillado B., Mingo B., del Olmo R., Matykina E., Kooijman A.M., Gonzalez-Garcia Y., Arrabal R., Mohedano M. LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 1. P. 201.
- Li J., Luo M., Chen Z., Zhuang E., Yu B., Chen Y., Nong Y. Anti-corrosion mechanism of MgAl-LDHs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions // Constr. Build. Mater. 2023. V. 363. P. 129882.
- Wang D., Zhu Q., Su Y., Li J., Wang A., Xing Z. Preparation of MgAlFe-LDHs as a deicer corrosion inhibitor to reduce corrosion of chloride ions in deicing salts // Constr. Build. Mater. 2019. V. 174. P. 164.
- Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K. Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties // J. Colloid. Interface Sci. 2006. V. 298. № 2. P. 624.
- Shulha T., Serdechnova M., Iuzyuk M.H., Zobkalo I.A., Karlova P., Scharnagl N., Wieland D.C.F., Lamaka S.V., Yaremchenko A.A., Blawert C., Zheludkevich M. In situ formation of LDH-based nanocontainers on the surface of AZ91 magnesium alloy and detailed investigation of their crystal structure // J. Magnes. Alloy. 2022. V. 10. № 5. P. 1268.
- Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестник ДВО РАН. Т. 5. № 153. С. 35.
- Гнеденков, С.В. Хрисанфова, О.А. Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 2. С. 20–25.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 12. P. 4468.
- Li C.-Y., Gao L., Fan X.-L., Zeng R.-C., Chen D.-C., Zhi K.-Q. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31 // Biomater. 2020. V. 5. № 2. P. 364.
- Williams G.R., Khan A.I., O'Hare D. Mechanistic and Kinetic Studies of Guest Ion Intercalation into Layered Double Hydroxides Using Time-resolved, In-situ

tu X-ray Powder Diffraction // Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding. B: Springer, 2005.

21. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V.* Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2023. V. 11. № 10. P. 3688.

22. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyalyi I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V.* Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // *Materials.* 2018. V. 11. № 11. P. 2177.

23. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V.* Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *J. Magnes. Alloy.* 2024. V. 12. № 7. P. 2909.

24. *Wieduwilt F., Lenth C., Ctistis G., Plachetka U., Möller M., Wackerbarth H.* Evaluation of an on-site surface enhanced Raman scattering sensor for benzotriazole // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 8260.

25. *Chan H.Y.H., Weaver M.J.* Vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Langmuir.* 1999. V. 15. № 9. P. 3348.

26. *Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., D'Cunha R., Mukherjee T.* Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: A molecular orientational study // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. V. 60. № 1–2. P. 25.

27. *Rodriguez J., Mouanga M., Roobroeck A., Cossement D., Mirisola A., Olivier M.-G.* Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte // *Corros. Sci.* 2018. V. 132. P. 56.

28. *Wang J.-L., Ke C., Pohl K., Birbilis N., Chen X.-B.* The Unexpected Role of Benzotriazole in Mitigating Magnesium Alloy Corrosion: A Nucleating Agent for Crystalline Nanostructured Magnesium Hydroxide Film // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 8. P. 403.

29. *Rodriguez J., Bollen E., Nguyen T.D., Portier A., Paint Y., Olivier M.-G.* Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 149. P. 105894.