
**ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Научная статья

УДК 620.197.2+620.193+546.46

DOI: 10.7868/S3034530825040038

Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий на коррозионную активность магния и его сплавов

А.С. Гнеденков, В.С. Марченко✉, А.Д. Номеровский,
С.Л. Синебрюхов, В.К. Иванов, С.В. Гнеденков

Андрей Сергеевич Гнеденков

профессор РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

asg17@mail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Валерия Станиславовна Марченко

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

filonina.vs@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Алексей Дмитриевич Номеровский

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

nomerovskii.ad@outlook.com

<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Сергей Леонидович Синебрюхов

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент, заместитель директора

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sls@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Владимир Константинович Иванов

академик РАН, доктор химических наук, директор

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

van@igic.ras.ru

<http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Сергей Васильевич Гнеденков

академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svg21@hotmail.com

<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлен способ формирования гибридного защитного покрытия на сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с последующей импрегнацией полученного гетерооксидного слоя соединениями церия и обработкой биополимером. ПЭО-покрытие обладает развитой поверхностью и содержит магний, кислород, кальций и фосфор, что придает ему биоактивные свойства. Внедрение в состав покрытия нитрата церия повышает коррозионную стойкость, не нарушая структуру покрытия. Электрохимические исследования методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации подтвердили значительное улучшение защитных свойств гибридных покрытий – снижение плотности тока коррозии в 5,9 раза и увеличение поляризационного сопротивления в 22 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Волюметрические испытания выявили снижение объема выделившегося водорода в 4 раза после 7 сут экспозиции в NaCl. Для образцов с гибридным покрытием достигнута наибольшая эффективность действия ингибитора (83%), что подтверждает перспективность комбинированного подхода для защиты магниевых сплавов.

Ключевые слова: магний, биодеградация, защитные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, ингибиторы коррозии, нитрат церия, поликапролактон

Для цитирования: Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Иванов В.К., Гнеденков С.В. Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий на коррозионную активность магния и его сплавов // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 28–39. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040038>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2024-0001).

Original article

Effect of cerium compounds in hybrid polymer-containing coatings on the corrosion activity of magnesium and its alloys

A.S. Gnedenkov, V.S. Marchenko, A.D. Nomerovskii,
S.L. Sinebryukhov, V.K. Ivanov, S.V. Gnedenkov

Andrey S. Gnedenkov

Professor of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry,
Principal Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Valeriia S. Marchenko

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
filonina.vs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Aleksei D. Nomerovskii

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Vladimir K. Ivanov

Academician of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
van@igic.ras.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Sergey V. Gnedenkov

Academician of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a method for forming a hybrid protective coating on MA8 alloy formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) with subsequent impregnation of the resulting heterooxide layer with cerium compounds and biopolymer treatment. The coating has a developed surface and contains magnesium, oxygen, calcium and phosphorus, which imparts bioactive properties to it. The introduction of cerium nitrate into the coating increases corrosion resistance without damaging the coating structure. Electrochemical studies (PDP and EIS) confirmed a significant improvement in the protective properties of hybrid coatings: the GP-NC01 sample demonstrates a 5.9-fold decrease in the corrosion current density and a 22-fold increase in polarization resistance compared to the base PEO coating. Volumetric tests revealed a 4-fold decrease in the volume of released hydrogen after 7 days of exposure to NaCl. The highest inhibitor efficiency (83%) was achieved for samples with a hybrid coating, which confirms the promise of a combined approach for protecting magnesium alloys.

Keywords: biodegradation, magnesium alloy, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, corrosion inhibitor, cerium nitrate, polycaprolactone

For citation: Gnedenkov A.S., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Sinebryukhov S.L., Ivanov V.K., Gnedenkov S.V. Effect of cerium compounds in hybrid polymer-containing coatings on the corrosion activity of magnesium and its alloys. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):28-39. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040038>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FWFN(0205)-2024-0001).

Введение

Нанесение покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на магний и его сплавы имеет большое значение для повышения их эксплуатационных характеристик и расширения сферы применения [1, 2]. ПЭО-покрытия позволяют значительно улучшить коррозионную стойкость магниевых сплавов, а соединения, входящие в состав защитного слоя, придают материалу повышенную износостойкость и микротвердость, увеличивая устойчивость к внешнему воздействию различных агрессивных сред. Важной особенностью гетерооксидных покрытий является повышенная адгезия к подложке, что обеспечивает стабильность свойств покрытия и долговременную защиту материала в процессе эксплуатации. Адаптивность технологии ПЭО дает возможность варьировать состав и свойства покрытий путем изменения состава электролита и параметров процесса оксидирования. Это обеспечивает создание покрытий с заданными характеристиками для конкретного применения [3, 4].

В последнее время активно проводятся работы по формированию смарт-слоев, обладающих свойствами самовосстановления [5, 6]. Придание таких свойств поверхности защитного биоактивного покрытия существенно пролонгирует активную коррозионную защиту металла или сплава. Для создания самозалечивающихся покрытий применяют вещества, подавляющие электрохимическую активность материала, – ингибиторы коррозии [7, 8]. Например, в состав защитных покрытий в качестве ингибитора коррозии включают нитрат церия. Соединения церия $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ обеспечивают высокий уровень коррозионной защиты благодаря осаждению пленок оксида церия(IV), имеющих высокую химическую стабильность и адгезию к металлической подложке. В работе [9] представлен способ повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов AZ31 при помощи композиционных покрытий с нитратом церия и полиакриламидом, полученных на базе ПЭО-слоев. Результаты испытаний в камере соляного тумана образцов с предварительно нанесенным дефектом подтвердили способность покрытий к самозалечиванию [9]. Широко применяется синтез ингибиторсодержащих полимерных микрокапсул. Исследование [10] посвящено изучению влияния полимерных микрокапсул с нитратом церия на коррозионные свойства стали. Сообщается, что осаждение на поверхности стали церийсодержащих микрокапсул положительно влияет на коррозионные свойства материала и демонстрирует эффективность в предотвращении деградации стальных изделий. Наряду с этим оксид церия является перспективным химическим агентом для широкого применения в медицине. Например, CeO_2 обладает антиоксидантным действием, что делает его эффективным для лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом, включая возрастные патологии [11]. Оксид церия(IV) проявляет также антибактериальное [12] и противовоспалительное свойства и, как следствие, обладает потенциалом при лечении бактериальных заболеваний и воспалительных состояний кожи и слизистых оболочек.

Представленное исследование сосредоточено на разработке способа создания инновационных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатитсодержащих оксидных слоев, импрегнированных нитратом церия в качестве ингибитора коррозии. Для усиления защитного действия и герметизации пор ПЭО-покрытия, содержащего соединения церия, поверхностный слой модифицирован биоразлагаемым полимером – поликапролактоном (ПКЛ) [13–17]. Такая комбинированная обработка направлена на продление срока действия активной антикоррозионной защиты магниевых имплантатов за счет синергетического эффекта церийсодержащего оксидного слоя и полимерной матрицы. Анализ известных публикаций позволяет заключить, что вопрос изучения свойств многофункциональных систем, образованных последовательной модификацией ПЭО-покрытий ингибирующими и полимерными компонентами, требует дальнейших исследований [18–25].

Материалы и методики

Для проведения исследований использовались прямоугольные пластины из магниевых сплавов МА8 размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Состав сплава включает 1,3–2,2 мас. % Mn, 0,15–0,35 мас. % Ce, остальное – Mg. Для устранения поверхностных дефектов все образцы подвергались последовательному шлифованию с применением карбидкремниевых (SiC) абразивных кругов при уменьшении зернистости до P1000 (что соответствует размеру абразивных частиц 14–20 мкм). После механической обработки образцы промывались изопропиловым спиртом и высушивались в сушильном шкафу.

Для создания защитных покрытий плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) проводили в водном электролите следующего состава: глицерофосфат кальция ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) – 25 г/л, фторид натрия (NaF) – 5 г/л и метасиликат натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Формирование покрытия осуществлялось в биполярном режиме: анодная составляющая поддерживалась при постоянном напряжении 400 В, а катодная регулировалась гальванодинамически. Плотность тока изменялась в диапазоне от 1,43 до 0,86 А/см² при скорости 4,75 мА/см²·с. Длительность процесса оксидирования составляла 120 с при коэффициенте заполнения сигнала, равном 1. После обработки образцы промывали деионизированной водой и сушили в сушильном шкафу.

Для повышения защитных свойств гетерооксидного слоя ПЭО-покрытие обрабатывали ингибитором коррозии – нитратом церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор готовили в деионизированной воде с концентрациями нитрата церия 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании.

Обработка образцов включала вакуумную импрегнацию с использованием аппарата Erovac (Struers, Дания). Образцы выдерживали в растворе ингибитора в течение 60 мин при постоянном перемешивании при комнатной температуре, после чего плавно извлекали и сушили при 40°C. Для герметизации микроконтейнеров с ингибитором образцы погружали в 6 мас. %-й раствор поликапролактона в дихлорметане. Процедуру проводили в вакууме, чтобы исключить образование воздушных пустот в порах ПЭО-покрытия и обеспечить полное заполнение полимером. Давление в камере поддерживалось на уровне 10–20 кПа в течение 1 мин для предотвращения кипения растворителя. После обработки образцы высушивали в сушильном шкафу в течение 42 ч до полного испарения растворителя. Полимерный слой наносили дважды.

Были подготовлены образцы с покрытиями, условно обозначенными в статье следующим образом. ПЭО – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования; композиционные ПЭО-покрытия: КП-НЦ005 – после обработки в 0,05 М растворе нитрата церия, КП-НЦ01 – после обработки в 0,1 М растворе нитрата церия, КП-П – после обработки 6%-м раствором поликапролактона в дихлорметане; гибридные ПЭО-покрытия: ГП-НЦ005 – после обработки в 0,05 М растворе нитрата церия с последующим двукратным нанесением слоя полимера, ГП-НЦ01 – после обработки в 0,1 М растворе нитрата церия с последующим двукратным нанесением слоя полимера (в 6%-м растворе поликапролактона в дихлорметане).

Морфологию покрытий и распределение элементов по толщине образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) на приборе Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для исследований были изготовлены металлографические шлифы: образцы заливали эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) и подвергали механической обработке на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Для шлифовки использовали шлифовальную бумагу на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600), а полировку выполняли поэтапно с помощью полировальных суконов на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Электрохимические исследования проводили методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии с использованием системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились в трехэлектродной ячейке в 0,9%-м растворе NaCl при комнатной температуре. Рабочая площадь образца составляла 1 см². Противозлектродом служила платинированная ниобиевая сетка, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl, потенциал +0,197 В относительно нормального водородного электрода). Перед измерениями образцы выдерживали в электролите 60 мин для стабилизации электродного потенциала. Импедансные спектры регистрировали после 1 ч экспозиции образцов и каждые 2 ч в течение 24 ч в диапазоне частот 1 МГц – 0,1 Гц с логарифмической разверткой (10 точек на декаду). Потенциодинамические кривые записывали при скорости развертки 1 мВ/с в анодном направлении от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В, где E_c – потенциал коррозии, рассчитанный при использовании алгоритма Левенберга–Марквардта. Этот метод оптимален для анализа коррозионного поведения металлов с оксидными слоями, включая магниевые сплавы [7].

Эффективность ингибитора (ЭИ) определяли по формуле [26]:

$$\text{ЭИ} = \left(\left(I_c^0 - I_c \right) / I_c^0 \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где I_c^0 и I_c – плотность тока коррозии для покрытий без ингибитора коррозии и содержащих ингибирующий агент, соответственно.

Объем выделившегося водорода и скорость коррозии исследуемых образцов определяли волюметрическим методом. Для экспериментов были отобраны образцы с различными видами поверхностной обработки: ПЭО, КП-П, КП-НЦ01 и ГП-НЦ01. Образцы в количестве 4 шт. погружались в 0,9%-й раствор NaCl объемом 500 мл. Общая площадь поверхности исследуемых образцов составила 28 см². Образцы выдерживались в течение 7 сут при комнатной температуре с постоянным перемешиванием.

Результаты

В результате плазменного электролитического оксидирования сплава МА8 было сформировано гетерооксидное покрытие, обладающее развитой поверхностью и наличием микродефектов (рис. 1). По данным энергодисперсионной спектроскопии в состав покрытия входят магний, кислород, кальций и фосфор. Важно отметить, что эти элементы являются основными компонентами костной ткани человека, что придает покрытию биоактивные свойства. Исследование образцов с ингибитором коррозии методом СЭМ–ЭДС указывает на успешное импрегнирование ПЭО-покрытия соединениями церия. На рис. 1 можно видеть наличие Се-содержащих соединений в порах оксидного слоя. При обработке базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии морфология гетерооксидного покрытия не была нарушена.

Сравнительная оценка коррозионного поведения образцов с различными поверхностными слоями методом потенциодинамической поляризации при выдержке в растворе NaCl в течение 60 мин установила высокие антикоррозионные характеристики гибридных ингибиторсодержащих покрытий. Как показано на рис. 2, *а* и в таблице, плотность тока коррозии I_c образца ГП-НЦ01 ($4,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в 3,7 раза меньше, чем у КП-П ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), и в 5,9 раза ниже, чем у образца с ПЭО-покрытием ($2,4 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Поляризационное сопротивление ($6,8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) также более чем втрое превышает значение для КП-П ($2,1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и в 22 раза – значение для ПЭО-образца ($3,0 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении защитных свойств после обработки покрытия ингибитором.

Оценка коррозионной стойкости образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии проводилась путем регистрации импедансных спектров в течение 24 ч экспонирования материала в 0,9%-м растворе NaCl. На рис. 2, *б* и в таблице отражена динамика изменения значений модуля импеданса, записанного на низкой частоте, $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, в процессе выдержки образцов в коррозионно-активной среде. Значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца ГП-НЦ01 после первого часа выдержки составило $33\,898 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что в 3,2 раза выше соответствующего значения для образца с ПЭО-покрытием, модифицированным только ПКЛ ($10\,578 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). По мере увеличения времени контакта с агрессивной средой барьерные свойства образцов ГП-НЦ01 остаются на высоком уровне, изменяясь незначительно. Так, модуль импеданса, измеренный на низкой частоте, после 24 ч выдержки в растворе NaCl ($24\,228 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) в 6,8 раза превышал $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для КП-П ($3566 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Сохранение высокого значения полного сопротивления переменному току после суточной выдержки образцов с гибридным покрытием в агрессивной среде подтверждает эффективность разработанного подхода для защиты магниевых сплавов.

Результаты волюметрических исследований доказывают наиболее высокую коррозионную стойкость образцов магниевого сплава с гибридными покрытиями на основе ПЭО-слоя. Максимальный удельный объем выделившегося водорода (V_{H_2}) наблюдался у сплава с базовым ПЭО-покрытием ($26 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$). Обработка ПЭО-слоя ингибитором коррозии способствует повышению защитных свойств покрытий: для модифицированных образцов КП-НЦ01 зафиксировано снижение V_{H_2} в 2,9 раза ($9 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$) по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

На шестые сутки экспозиции в хлоридсодержащем растворе у образцов с композиционными и гибридными покрытиями отмечается стабилизация V_{H_2} (рис. 3), что свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания защитного слоя. Наилучшие антикоррозионные характеристики выявлены у образца ГП-НЦ01: после 7 сут испытаний значение V_{H_2} было в 4 раза ниже показателя для образца с немодифицированным ПЭО-слоем ($6,5 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$ против $26 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$).

Оценка эффективности действия ингибитора коррозии по итогам 24-часовой выдержки образцов в хлоридсодержащей среде (см. таблицу) приводит к заключению, что нитрат церия в концентрации 0,05 М в составе покрытия магниевого образца не улучшает существенно его антикоррозионные свойства. Композиционное и гибридное покрытия КП-НЦ005 и ГП-НЦ005 демонстрируют невысокую эффективность – 41 и 55% соответственно. Обработка же базового ПЭО-слоя раствором, содержащим 0,1 М ингибитора, обеспечивает более интенсивное проявление свойств самозалечивания, повышая эффективность ингибирования до 75% для КП-НЦ01 (в 1,8 раза выше, чем для образца КП-НЦ005) и до 83% для ГП-НЦ01 (в 1,5 раза выше, чем для образца ГП-НЦ005). Следовательно, наилучшими

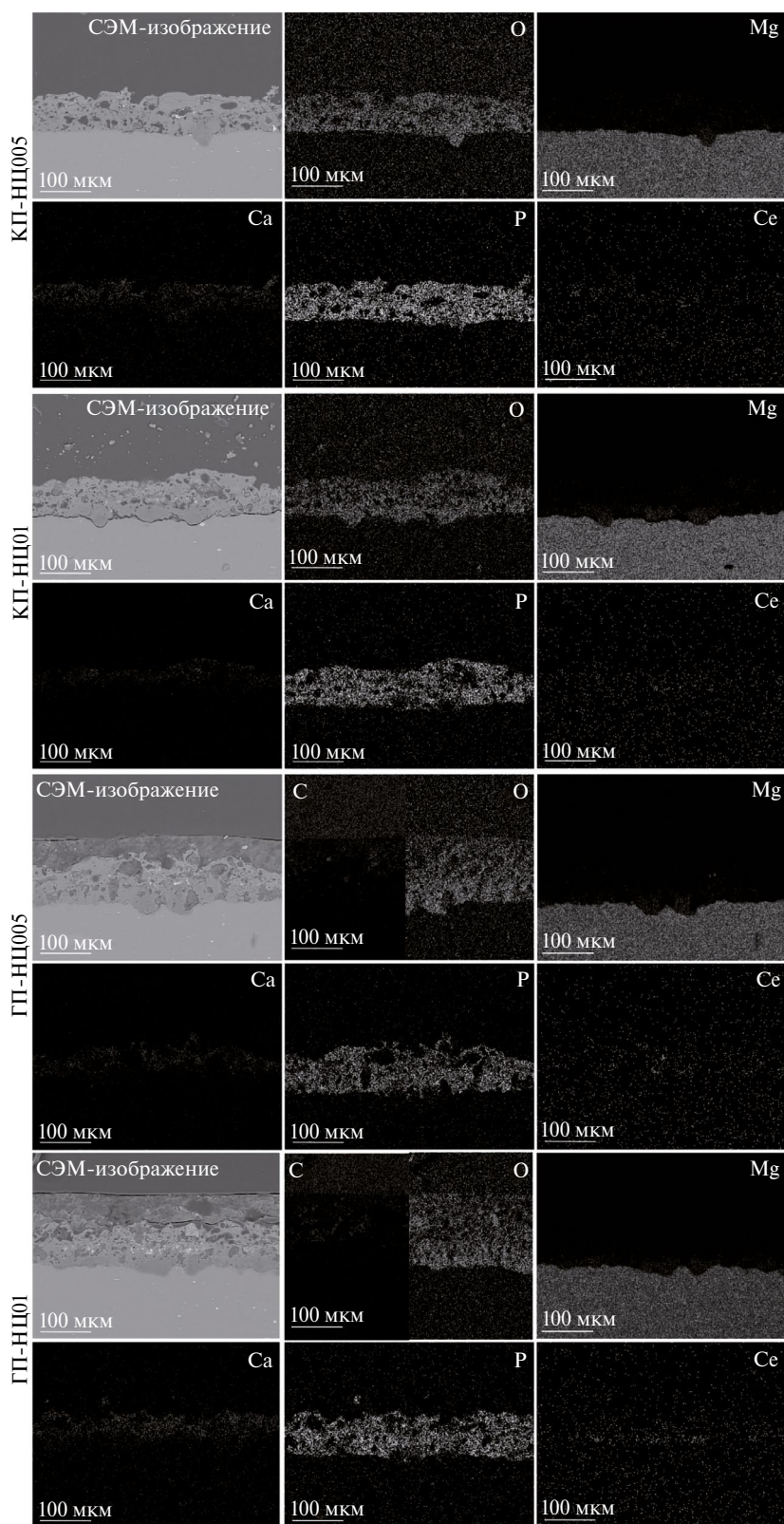


Рис. 1. СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поперечному сечению образцов с различными типами покрытий

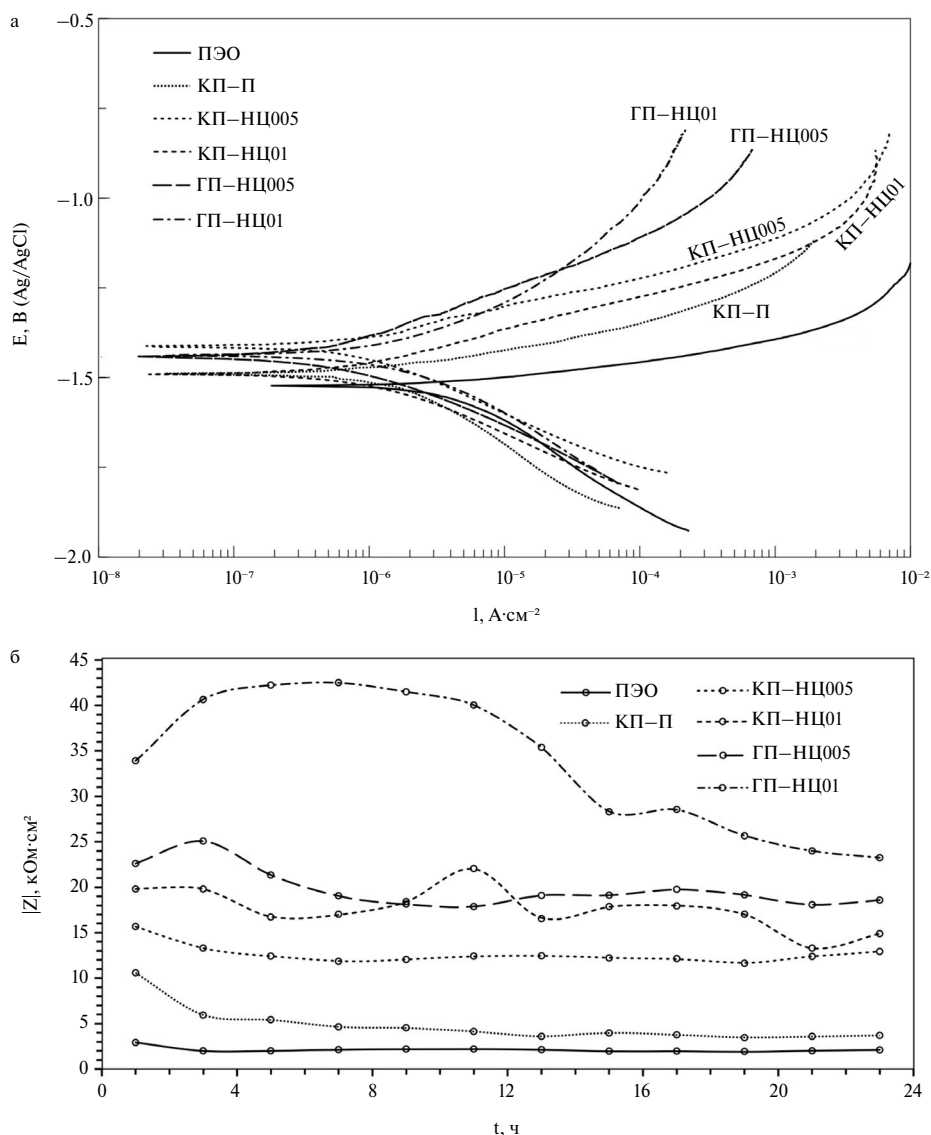


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч выдержки образцов в 0,9%-м растворе NaCl (а), и эволюция значений модуля импеданса, измеряемого на низкой частоте, в течение 24 ч выдержки образцов в электролите (б)

антикоррозионными свойствами характеризуются гибридные покрытия, содержащие нитрат церия в концентрации 0,1 М.

Полученные нами результаты указывают на высокую перспективность комбинированного подхода к повышению коррозионной стойкости магниевых сплавов, сочетающего плазменное электролитическое оксидирование образцов с обработкой полученных покрытий церийсодержащим ингибитором коррозии и внедрением полимера в пористую часть ПЭО-слоя. Разработанная технология открывает новые возможности для создания долговечных антикоррозионных защитных покрытий для промышленности и медицины.

Выводы

В рамках проведенных исследований предложены способы формирования перспективных гибридных покрытий для биодegradируемых магниевых сплавов, предна-

Таблица

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 0,9%-м растворе NaCl

Образец	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	ЭИ, %
ПЭО	72,0 326,4	170,3 175,9	$2,4 \cdot 10^{-6}$ $1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,5 -1,4	$3,0 \cdot 10^3$ $4,2 \cdot 10^4$	—
КП-П	118,8 162,7	188,1 207,8	$1,5 \cdot 10^{-6}$ $1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,5 -1,3	$2,1 \cdot 10^4$ $3,9 \cdot 10^4$	—
КП-НЦ005	96,4 177,0	155,0 144,5	$7,2 \cdot 10^{-7}$ $7,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4 -1,4	$3,6 \cdot 10^4$ $4,9 \cdot 10^4$	40,8
КП-НЦ01	167,9 245,4	177,8 136,3	$1,4 \cdot 10^{-6}$ $2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4 -1,4	$2,6 \cdot 10^4$ $1,3 \cdot 10^5$	75,0
ГП-НЦ005	96,0 107,2	112,1 95,6	$5,5 \cdot 10^{-7}$ $4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5 -1,4	$4,1 \cdot 10^4$ $6,3 \cdot 10^4$	55,0
ГП-НЦ01	134,1 298,5	126,6 133,2	$4,1 \cdot 10^{-7}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4 -1,3	$6,8 \cdot 10^4$ $2,3 \cdot 10^5$	83,0

Примечание. Первая строка – выдержка в течение 1 ч, вторая – 24 ч.

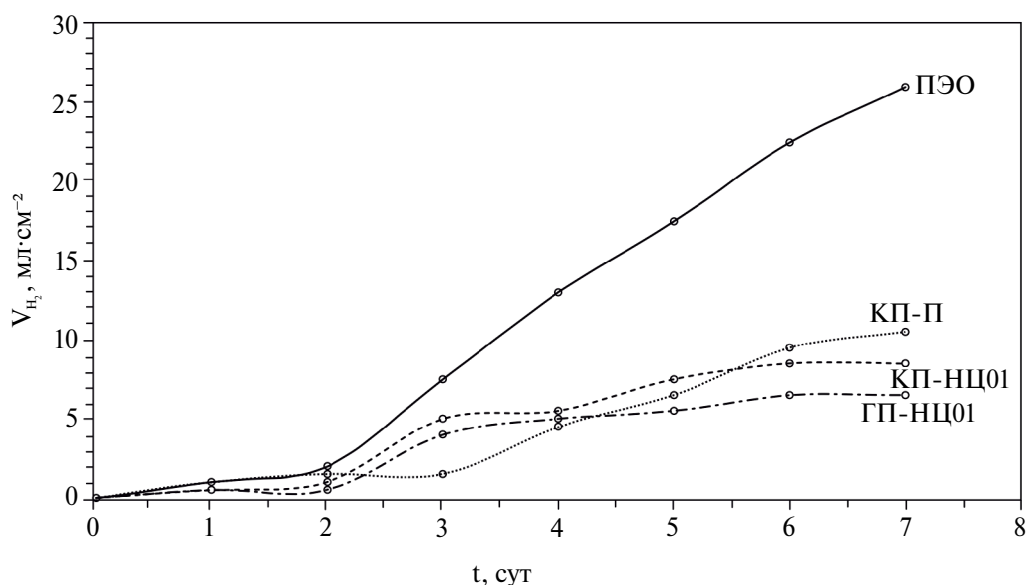


Рис. 3. Эволюция удельного объема выделившегося водорода в процессе выдержки образцов с защитными покрытиями в 0,9%-м растворе NaCl

значенных для медицинских имплантатов. На поверхности магниевого сплава МА8 при использовании плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой покрытия ингибитором коррозии и биополимером были успешно сформированы многослойные защитные системы. Образцы с покрытием, обработанные церийсодержащим ингибитором коррозии и полимером поликапролактоном, продемонстрировали высокую коррозионную стойкость в физиологической среде, проявляя способность к самозалечиванию защитного слоя и сохраняя целостность структуры покрытия при длительном контакте с агрессивной средой. Эффективность, оцененная после 24 ч выдержки в физиологическом растворе образцов с гибридным покрытием, обработанных ингибитором в концентрации

0,1 М, составила 83%. Для этих образцов на том же этапе проведения экспериментов характерно также наибольшее значение модуля импеданса, записанного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 24\,228 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и наименьшая величина плотности тока коррозии ($I_c = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Данные результаты подтверждают высокие защитные свойства предложенного метода модификации поверхности. Разработанные способы обработки поверхности позволяют создавать безопасные биodeградируемые имплантаты из магниевых сплавов с контролируемой скоростью резорбции в организме.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машгальяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6
3. Gnedenkov A.S. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // Materials (Basel). 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177.
4. 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. Vol. 2. P. 20–25.
5. Gnedenkov A.S. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing *in situ* grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 11. P. 3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
6. Gnedenkov A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // Materials. 2023. Vol. 16, No. 6. P. 2215. DOI: 10.3390/ma16062215.
7. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12, No. 7. P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
8. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // Вестник ДВО РАН. 2024. № 6. С. 41–55.
9. Guo J. et al. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31 // Materials Letters. 2020. Vol. 260. P. 126912. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126912.
10. Matsuda T. et al. Self-Healing Ability and Particle Size Effect of Encapsulated Cerium Nitrate into pH Sensitive Microcapsules / T. Matsuda, N. Jadhav, K. B. Kashi [et al.] // Progress in Organic Coatings. 2016. Vol. 90. P. 425–430. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.021.
11. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд. Дом Томского гос. ун-та, 2016. 474 с.
12. Kuznetsova M.N., Zhilkina V.Y. Nanoparticles of cerium oxide. The application and cerium oxide toxicity assessment // Pharmacy and Pharmaceutical Technology. 2021. № 2. P. 38–43. DOI: 10.33920/med-13-2102-02.
13. Nandhini G. et al. Study of polycaprolactone/curcumin loaded electrospun nanofibers on AZ91 magnesium alloy // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 33. P. 2170–2173. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.327.
14. Dhanasekaran N.P.D. et al. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials // Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. Vol. 4. P. 795–809. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00217-0>
15. Mavis B. et al. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate // Acta Biomaterialia. 2009. Vol. 5, No. 8. P. 3098–3111. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.037.
16. Li L.-Y. et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // Journal of Materials Science & Technology. 2018. Vol. 79. P. 23–36.

17. Zhao X. et al. 3D-printed Mg-1Ca/polycaprolactone composite scaffolds with promoted bone regeneration // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. DOI: 10.1016/j.jma.2022.07.002.
18. An K. et al. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 653. P. 129874. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129874.
19. Zahedi Asl V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 821. P. 153248. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153248.
20. Zimou J. et al. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. Vol. 135. P. 106049. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106049.
21. Boudellioua H. et al. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 473. P. 449–460. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.164.
22. Stojadinović S. Plasma electrolytic oxidation of metals. // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013. Vol. 78(5). P. 713–716. <https://doi.org/10.2298/JSC121126129S>
23. Wang D. et al. Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion behaviour of AA6061 aluminium alloy in simulated concrete pore solutions // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 270. P. 121463. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121463.
24. Wang J.-L. et al. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, No. 8. P. C403–C411. DOI: 10.1149/2.0781508jes.
25. Shahini M.H. et al. Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 325. P. 115110. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115110.
26. Gnedenkov A.S. et al. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys // *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 14. P. 3035. DOI: 10.3390/polym15143035.

REFERENCES

1. Gnedenkov S.V. et al. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA8 by the method of plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2010;(5): 35–46. (In Russ.).
2. Gnedenkov A.S., Sinebrukhov S.L., Filonina V.S., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. Physicochemical bases of local heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys. Moscow: TECHNOSPHERA; 2022. 424 p. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6.
3. Gnedenkov A.S. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection. *Materials (Basel)*. 2018;11(11):2177. DOI: 10.3390/ma11112177.
4. Gnedenkov S.V. et al. Composite protective coatings on the nitinol surface. *Materials and Manufacturing Processes*. 2008;23(8):879–883.
5. Gnedenkov A.S. et al. 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;11(10):3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
6. Gnedenkov A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy. *Materials*. 2023;16(6):2215. DOI: 10.3390/ma16062215.
7. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(7):2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Kononenko Ya.I., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. Hybrid coatings with a self-healing effect on the surface of functional materials. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;6:41–55. (In Russ.).
9. Guo J. et al. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31. *Materials Letters*. 2020;260:126912. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126912.
10. Matsuda T. et al. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules. *Progress in Organic Coatings*. 2016;90:425–430. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.021.

11. Shcherbakov A.B., Ivanova O.S., Spivak N.Ya. et al. Synthesis and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University; 2016. 474 p.
12. Kuznetsova M.N., Zhilkina V.Y. Nanoparticles of cerium oxide. The application and cerium oxide toxicity assessment. *Pharmacy and Pharmaceutical Technology*. 2021;(2):38–43. DOI: 10.33920/med-13-2102-02.
13. Nandhini G. et al. Study of polycaprolactone/curcumin loaded electrospun nanofibers on AZ91 magnesium alloy. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33:2170–2173. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.327.
14. Dhanasekaran N.P.D. et al. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*. 2022;4:795–809. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00217-0>
15. Mavis B. et al. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate. *Acta Biomaterialia*. 2009;5(8):3098–3111. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.037.
16. Li L.-Y. et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018;79:23–36.
17. Zhao X. et al. 3D-printed Mg-1Ca/polycaprolactone composite scaffolds with promoted bone regeneration. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(3):966–979. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.07.002>
18. An K. et al. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;653:129874. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129874.
19. Zahedi Asl V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;821:153248. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153248.
20. Zimou J. et al. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;135:106049. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106049.
21. Boudellioua H. et al. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution. *Applied Surface Science*. 2019;473:449–460. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.164.
22. Stojadinović S. Plasma electrolytic oxidation of metals. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013;78(5):713–716. <https://doi.org/10.2298/JSC121126129S>
23. Wang D. et al. Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion behaviour of AA6061 aluminium alloy in simulated concrete pore solutions. *Construction and Building Materials*. 2021;270:121463. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121463.
24. Wang J.-L. et al. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(8):C403–C411. DOI: 10.1149/2.0781508jes.
25. Shahini M.H. et al. Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;325:115110. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115110.
26. Gnedenkov A.S. et al. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys. *Polymers*. 2023;15(14):3035. DOI: 10.3390/polym15143035.