
ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Научная статья

УДК 620.193+544.653

DOI: 10.7868/S3034530825040059

Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевого сплава МА8

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

Алексей Дмитриевич Номеровский
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Валерия Станиславовна Марченко
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
filonina.vs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

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>

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 предложен способ формирования композиционных защитных покрытий на магневом сплаве МА8, сочетающий плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), импрегнацию защитного слоя фумаратом натрия, используемым в качестве экологичного

ингибитора коррозии, и обработку поликапролактоном для контролируемого высвобождения активного вещества. Образец с композиционным покрытием демонстрирует низкую скорость коррозии (0,12 мм/год) и сохраняет стабильность антикоррозионных свойств в течение 7 сут. Механизм активной защиты материала от коррозии включает три этапа: высвобождение ингибитора из пор ПЭО-слоя, миграцию его к поврежденным участкам поверхности и адсорбцию на металлическом магнии или продуктах коррозии магния. Полимерный слой увеличивает продолжительность защитного действия ингибитора. Предложенный способ обеспечивает контролируемую биodeградацию магниевых сплавов, перспективных для использования в качестве имплантационного материала.

Ключевые слова: биомедицина, защитные покрытия, поликапролактон, магниевый сплав, электрохимия

Для цитирования: Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевого сплава MA8 // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 54–66. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040059>

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

Original article

Formation of fumarate-containing smart coating for anti-corrosion protection of magnesium alloy MA8

A.S. Gnedenkov, A.D. Nomerovskii, V.S. Marchenko, S.L. Sinebryukhov, 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>

Aleksei D. Nomerovskii

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

nomerovskii.ad@outlook.com

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

Valeriia S. Marchenko

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

filonina.vs@gmail.com

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

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences,

Doctor of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Deputy Director

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

sls@ich.dvo.ru

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

Sergey V. Gnedenkov

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

Abstract. This study presents a method for fabricating composite protective coatings on the MA8 magnesium alloy, combining plasma electrolytic oxidation (PEO), impregnation of the protective layer with sodium fumarate (used as an environmentally friendly corrosion inhibitor), and polycaprolactone treatment for controlled active agent release. The sample with the composite coating exhibits a low corrosion rate of 0,12 mm/year and maintains stable anticorrosion properties for 7 days. The active corrosion protection mechanism involves three stages: inhibitor release from the PEO layer pores, migration to damaged surface areas, and the adsorption on metallic magnesium or magnesium corrosion products. The polymer layer extends the duration of the inhibitor protective effect. The proposed method enables controlled biodegradation of magnesium alloys, making them promising candidates for implant materials.

Keywords: biomedicine, protective coatings, polycaprolactone, magnesium alloy, electrochemistry

For citation: Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of fumarate-containing smart coating for anti-corrosion protection of magnesium alloy MA8. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):54-66. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040059>

Funding. This work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project no. FWFN (0205)-2024-0001).

Введение

Магниевого сплавы представляют значительный интерес для науки и техники благодаря их низкой плотности, высокой удельной прочности и отличной технологичности в обработке [1–3]. Эти материалы особенно перспективны для биомедицинского применения, так как магний является биогенным элементом [4–10]. Однако широкое использование магниевых сплавов ограничено низкой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах [11]. Быстрое разрушение магниевых имплантатов может опережать регенерацию костной ткани, а выделяющийся при коррозии водород способен вызывать воспалительные процессы [12]. Решение этих проблем требует разработки эффективных методов защиты материала, таких как формирование защитных покрытий и применение ингибиторов коррозии.

Одним из наиболее эффективных методов защиты магниевых сплавов является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [13–16]. Этот метод позволяет формировать керамикоподобные покрытия в водном растворе электролита под действием высокого напряжения, что сопровождается протеканием плазменных микрозарядов на поверхности материала [17–21]. ПЭО-покрытия обладают высокой пористостью, что является как преимуществом (возможность функционализации/модификации), так и недостатком (проникновение агрессивной среды). Для улучшения защитных свойств ПЭО-покрытий используется дополнительная модификация, например, обработка фторполимерами для повышения гидрофобности [22, 23], формирование пленок из слоистых двойных гидроксидов с ингибиторами коррозии (например, бензотриазолом или салицилат-ионами) [24, 25], включение углеродных нанотрубок и полимеров (в частности, поликапролактона) [26] для улучшения механических и антикоррозионных свойств. Эти подходы позволяют значительно повысить коррозионную стойкость материала, а также придают покрытиям дополнительные функциональные свойства, такие как самозалечивание [20, 24] или антибактериальная активность [25].

Ингибиторы коррозии играют ключевую роль в снижении скорости деградации магниевых сплавов. Они могут быть неорганическими (например, хроматы, молибдаты) [27–30] или органическими (основания Шиффа, карбоксилаты) [27–29, 31, 32]. Однако многие из известных ингибиторов токсичны, что ограничивает их применение в медицине. В качестве альтернативы предлагаются «зеленые» ингибиторы, такие как карбоксилаты (фумарат,

гликолят, глюконат натрия) [33–35]. Эти ингибиторы могут быть внедрены в пористую структуру ПЭО-покрытий, обеспечивая активную защиту и эффект самозалечивания при повреждении покрытия.

Для дополнительной защиты и контроля высвобождения ингибиторов используются биодеградируемые полимеры – поликапролактон (ПКЛ), полидофамин, полилактид, поливинилиденфторид (ПВДФ) [20, 24, 36–39]. Например, нанесение ПВДФ на ПЭО-покрытие снижает скорость коррозии в 8 раз [20]. Композиционные покрытия с ПКЛ демонстрируют уменьшение тока коррозии на два порядка по сравнению с покрытием, не содержащим полимер [40]. Полимерные слои также могут включать лекарственные препараты, обеспечивая пролонгированный терапевтический эффект в случае использования материала в медицине [41]. В работе [41] на поверхности магниевого сплава WE43 были сформированы композиционные покрытия с включением лекарственного препарата антипролиферативного действия (паклитаксел) и полимерного материала, полилактида или полиэтиленгликоля. Такая обработка снижает скорость выхода лекарства из покрытия, что обеспечивает пролонгированный эффект применения препарата. Эти полимеры не только улучшают антикоррозионные свойства, но и снижают адгезию тромбоцитов, что важно для медицинского применения.

Современные исследования направлены на разработку композиционных защитных систем для магниевых сплавов, сочетающих ПЭО-покрытия, «зеленые» ингибиторы коррозии и биодеградируемые полимеры. Такие покрытия позволяют контролировать скорость резорбции имплантатов, обеспечивать биосовместимость и снижать нежелательные риски для здоровья пациентов.

Материалы и методики

В работе применялся магниевый сплав МА8 (в мас. %: Mn – 1,937; Ce – 0,145; La – 0,107; Nd – 0,066; Al – 0,04; Si – 0,034; Zn – 0,027; Zr – 0,013; Fe – 0,009; Cu – 0,006; Ni – 0,003; Mg – остальное). В качестве ингибитора для внедрения в матрицу ПЭО-слоя был использован фумарат натрия ($\text{NaOOCCH}_2\text{COONa}$, FumNa). Для запечатывания пор использовался поликапролактон ($[(\text{CH}_2)_5\text{COO}]_n$, PCL) в дихлорметане в концентрации 6 мас. %. Покрытия на пластинах из сплава МА8 (размером 1,5×2,0×0,15 см) получали в электролите, содержащем глицерофосфат кальция ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3 , 7 г/л). Чистота реактивов 99,9% (производство Sigma-Aldrich, Германия).

Перед проведением процесса ПЭО и коррозионных испытаний, направленных на оценку эффективности действия ингибитора, образцы магниевого сплава обрабатывали с использованием мелкозернистых карбидкремниевых шлифовальных кругов различной зернистости с поэтапным уменьшением зерна до P1000 (размер зерна: 14–20 мкм). Далее образцы промывали в изопропиловом спирте и высушивали в сушильном шкафу. На магниевом сплаве методом ПЭО с помощью установки с компьютерным управлением и тиристорным источником тока сформировали кальций-фосфатные покрытия, содержащие гидроксиапатит и оксид магния в качестве основных фаз [42]. В процессе оксидирования анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при напряжении 400 В, катодная составляющая изменялась гальванодинамически в диапазоне плотности тока от 1,43 до 0,86 А/см², скорость изменения 4,75 мА/(см²·с). Время обработки составило 120 с. После оксидирования образцы промыли водой и высушили.

Для образцов ниже использованы следующие условные обозначения: РЕО – образец магниевого сплава МА8 с кальций-фосфатным покрытием; РЕО-PCL – образец РЕО с слоем поликапролактона, нанесенным способом двукратного окунания; РЕО-Fum – образец РЕО, обработанный фумаратом натрия путем выдерживания в соответствующем растворе в течение 1 ч; РЕО-Fum-PCL – образец РЕО-Fum с слоем поликапролактона, нанесенным способом двукратного окунания.

Для оценки эффективности фумарата натрия в составе покрытия в подавлении процесса коррозии образцы с покрытиями выдерживали в агрессивной среде (0,9 мас. %-м растворе NaCl) в течение 7 сут согласно [39]. Скорость коррозии сплава магния в агрессивной среде определяли волюмометрическим (на основании оценки объема выделившегося в процессе

коррозии водорода) и гравиметрическим (на основании определения изменения массы образца в результате процесса коррозии) методами. Для проведения волюмометрических тестов образцы сплава общей площадью 32,4 см² помещали в эвдиометр (art. nr. 2591-10-500 from Neubert-Glas, Германия) с коррозионной средой. Объем выделившегося водорода определяли ежедневно.

Морфологию и структуру продуктов коррозии, сформированных в течение 7 сут выдержки сплава в хлоридсодержащей среде (с добавлением и без добавления ингибитора коррозии), а также распределение элементов по поверхности и поперечному сечению исследуемого образца 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).

Исследование коррозионного поведения образцов из магниевого сплава МА8 с защитным покрытием проведено методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и потенциодинамической поляризации (ПДП) с использованием оборудования Versastat MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 0,9%-м растворе NaCl. Площадь контакта поверхности магниевого образца с электролитом составляла 1 см². В качестве противоиэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода + 0,197 В). Перед снятием первого ЭИС-спектра и проведением потенциодинамической поляризации образцы выдерживались в растворе 15 мин до стабилизации потенциала рабочего электрода. Частотный диапазон для ЭИС-спектров изменялся от 100 кГц до 100 мГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Эксперимент проводился в течение 1 сут.

Измерения методом ПДП осуществляли при скорости 1 мВ/с в диапазоне от –0,25 В до 0,7 В относительно потенциала разомкнутой цепи. Потенциал коррозии (E_c), плотность тока коррозии (I_c) и углы наклона анодного (β_a) и катодного (β_c) тафелевских участков поляризационной кривой рассчитывали с использованием алгоритма Левенберга–Маркварда (LEV), моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера–Фольмера:

$$I = I_c \cdot \left(10^{(E - E_c)/\beta_a} - 10^{-(E - E_c)/\beta_c} \right). \quad (1)$$

На основе установленных значений плотности тока коррозии образца в 0,9%-м растворе NaCl с ингибитором коррозии (I_c^{inh}) и без него (I_c^0) была рассчитана эффективность действия ингибитора (η) согласно уравнению

$$\eta = \left(\left(I_c^0 - I_c^{\text{inh}} \right) / I_c^0 \right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Результаты

Для оценки влияния фумарата натрия на коррозию магниевого сплава МА8 была проведена оценка скорости выделения водорода в коррозионной среде для образцов без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-слоем (РЕО), с полимерсодержащим защитным слоем (РЕО-РСL), а также с покрытием, содержащим ингибитор коррозии и полимер (РЕО-Fum-РСL) (рис. 1).

На рис. 1, а отражено изменение удельного объема водорода, выделившегося в процессе коррозии сплава магния, в зависимости от времени выдержки в хлоридсодержащей среде. Для образцов магниевого сплава без покрытия наблюдается равномерное выделение водорода в течение всего времени эксперимента, что говорит об отсутствии факторов, замедляющих процесс коррозии. Интенсивное выделение водорода (0,8 мл·см⁻² за 24 ч) свидетельствует о высокой скорости коррозии ($P_w = 0,34$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,29$ мм·год⁻¹). Образец РЕО в 0,9%-м растворе NaCl показывает меньшую скорость коррозии по сравнению с образцом без покрытия ($P_w = 0,31$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,25$ мм·год⁻¹). Следует отметить, что скорость коррозионной деградации для данного образца достаточно высока, поскольку

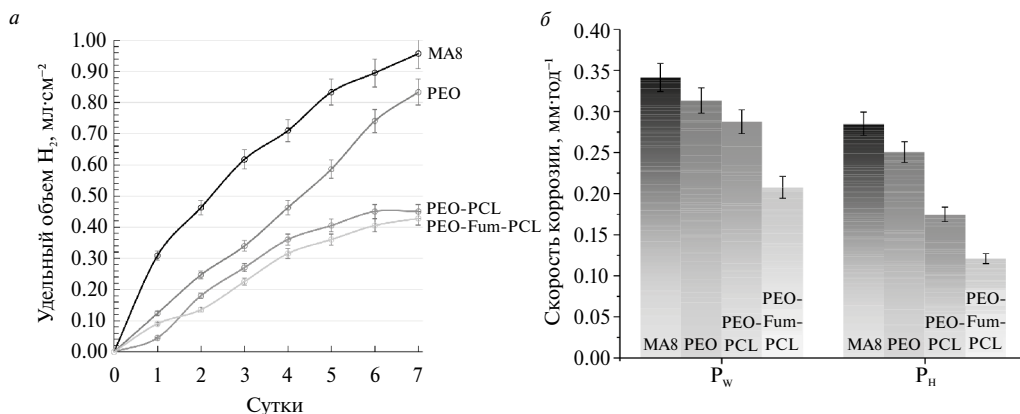


Рис. 1. Изменение удельного объема выделившегося водорода (а) в процессе 7-суточной выдержки магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в 0,9%-м растворе NaCl, а также скорость коррозии (б), оцененные гравиметрическим (P_w) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут выдержки образцов

защитное покрытие содержит в своей структуре поры, через которые агрессивная среда проникает к магниевой подложке. После формирования композиционного покрытия, содержащего ингибитор коррозии и полимерный материал, выделение водорода существенно снизилось. По истечении 7 сут выдержки значение данного параметра не превышало 0,40 $ml \cdot cm^{-2}$. Расчетная скорость коррозии для образца PEO-Fum-PCL ($P_w = 0,21 \text{ мм} \cdot год^{-1}$, $P_H = 0,12 \text{ мм} \cdot год^{-1}$) была в 1,5 раза меньше, чем для образца PEO-PCL ($P_w = 0,29 \text{ мм} \cdot год^{-1}$, $P_H = 0,18 \text{ мм} \cdot год^{-1}$), в 2 раза меньше, чем для образца PEO, и в 2,4 раза ниже, чем для сплава без покрытия. Анализ данных волюмометрических измерений также указывает на то, что добавление ингибитора в состав защитного покрытия повышает коррозионную стойкость материала в агрессивной хлоридсодержащей среде. В композиционном покрытии фумарат натрия выполняет двойную функцию: формирует дополнительный барьерный слой в пористой части ПЭО-слоя и обеспечивает эффект самозалечивания при повреждении покрытия за счет контролируемого высвобождения из пор.

ПЭО-покрытие, сформированное на сплаве МА8, демонстрирует высокую пористость. После импрегнации 0,1 М раствором фумарата натрия содержание углерода в покрытии увеличивается, что подтверждает успешное внедрение ингибитора в поры покрытия (табл. 1).

Содержание элементов (в ат. %) на поверхности сформированных защитных слоев на магниевом сплаве МА8

Таблица 1

Элемент	PEO	PEO-Fum
O	48,8	38,9
C	—	33,0
F	14,1	8,4
Mg	12,6	7,0
Na	12,1	5,7
P	7,0	3,9
Ca	3,9	2,3
Si	1,5	0,8

Анализ СЭМ-ЭДС-изображений поперечных шлифов (рис. 2) показывает, что обработка образцов ингибитором коррозии не изменяет микроструктуру матрицы базового ПЭО-слоя. После нанесения слоя поликапролактона (30–50 мкм) наблюдается формирование более однородной поверхности. Следует отметить, что поверхность полимерного слоя характеризуется полостями, возникшими в процессе формирования покрытия в результате испарения растворителя – дихлорметана. Полимерный слой равномерно заполняет поры базового кальций-фосфатного ПЭО-покрытия (согласно распределению углерода по толщине защитного слоя). СЭМ-изображения поперечного шлифа после обработки полимерным материалом выявляют развитую поверхность. Все основные элементы, из которых состоит ПЭО-покрытие (Si, Ca, P, Na, Mg, F и O), были также зафиксированы по данным ЭДС-анализа.

С целью изучения влияния ингибитора коррозии на защитные свойства композиционного покрытия были записаны импедансные спектры образцов PEO-PCL и PEO-Fum-PCL (рис. 3). Расчет ЭИС-спектров был проведен с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС, см. вставка на рис. 3 а, I). Расчетные параметры элементов ЭЭС пред-

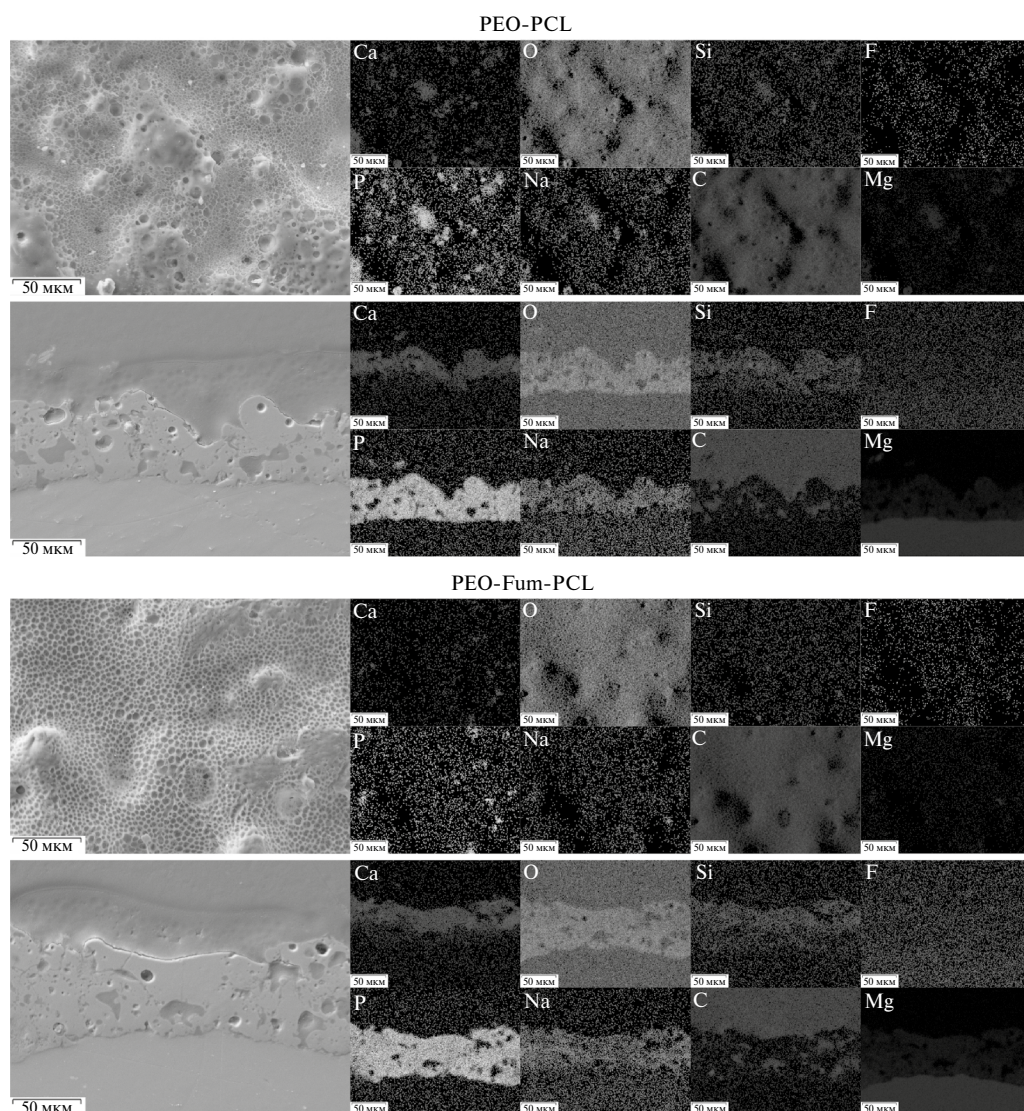


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов, а также карты распределения элементов для образцов магниевого сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием и полимерным слоем без добавления ингибитора коррозии и с ингибитором фумаратом натрия

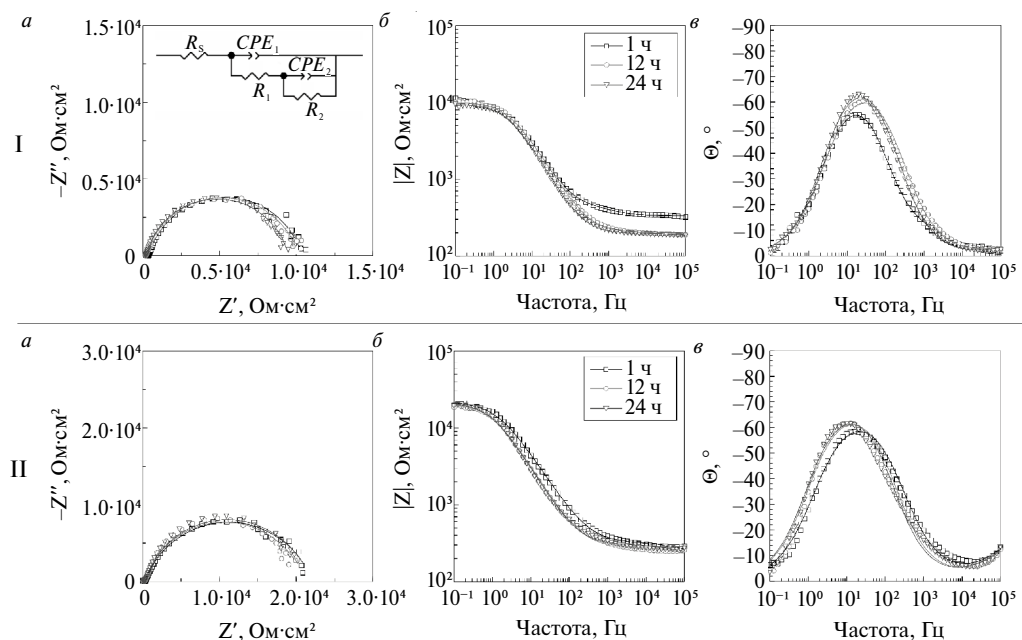


Рис. 3. Импедансные спектры, регистрируемые в процессе выдержки в 0,9%-м растворе NaCl образцов магниевого сплава MA8 PEO-PCL (I) и PEO-Fum-PCL (II). Диаграмма Найквиста и эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования импедансных спектров (а), диаграммы Бode (б, в). Экспериментальные данные представлены символами, а теоретический спектр – линией

ставлены в табл. 2. Схема включает сопротивление электролита R_s и две последовательно-параллельных R – CPE -цепочки, где CPE (элемент постоянного сдвига фазы) используется вместо идеального конденсатора из-за неоднородности защитного слоя. Импеданс CPE

рассчитывается по формуле $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(\omega j)^n}$, где Q – предэкспоненциальный множитель, ω – круговая частота, j – мнимая единица, n – показатель степени.

Таблица 2
Изменение параметров элементов ЭЭС для образцов с защитными покрытиями на магнeвом сплаве MA8 во время выдержки в 0,9%-м растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1\cdot 10^6, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2\cdot 10^6, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
PEO-PCL						
1	1,82	0,425	170	10,8	0,812	10515
12	1,53	0,468	182	9,25	0,838	10211
24	1,36	0,471	175	9,67	0,875	9236
PEO-Fum-PCL						
1	2,51	0,473	321	6,65	0,813	22299
12	1,62	0,511	272	9,82	0,829	21061
24	1,04	0,536	282	10,5	0,826	21693

Параметр Q_1 (предэкспоненциальный множитель CPE_1), характеризующий геометрическую емкость всего покрытия, уменьшился с 1,82 до 1,36 мкСм·см⁻²·сⁿ (для РЕО-PCL) и с 2,51 до 1,04 мкСм·см⁻²·сⁿ (для РЕО-Fum-PCL) в течение 24 ч выдержки, что свидетельствует об увеличении толщины защитного слоя в процессе выдержки материала в коррозионной среде вследствие эффекта самозалечивания. Значение n_1 находилось в диапазоне 0,47–0,54, указывая на вклад диффузионных процессов в перенос заряда.

Для внутренней беспористой части покрытия параметр Q_2 превышал Q_1 , что связано с меньшей толщиной внутреннего подслоя. Значение n_2 (~0,81–0,83) подтверждает емкостной характер CPE_2 . Сопротивление R_2 (10–22 кОм·см²) значительно выше, чем R_1 (~200–300 Ом·см²), что подчеркивает ключевую роль внутреннего подслоя в обеспечении барьерных свойств композиционного покрытия. Поляризационное сопротивление ($R_1 + R_2$) достигло 21,9 кОм·см² после 24 ч, демонстрируя высокую коррозионную стойкость образца с композиционным покрытием, включающим ингибитор (РЕО-Fum-PCL).

Фумарат натрия в сочетании с поликапролактоном обеспечил наиболее стабильное и эффективное защитное покрытие, что подтверждается высокими значениями модуля импеданса и поляризационного сопротивления, а также минимальными изменениями параметров CPE в течение 24 ч испытаний. Таким образом, электрохимические исследования подтверждают ингибирующий эффект фумарата натрия.

На основании полученных данных был предложен механизм, описывающий действие фумарата натрия как ингибитора коррозии. Фумарат натрия в составе покрытия реализует механизм активной защиты через три основных этапа: 1) контролируемое высвобождение из пор ПЭО-слоя; 2) миграция к поврежденным участкам; 3) образование комплексов с ионами Mg^{2+} .

Выводы

Предложенный способ формирования композиционных защитных покрытий на магниевом сплаве МА8 сочетает плазменное электролитическое оксидирование, импрегнацию защитного слоя ингибитором (фумаратом натрия) и обработку полимером (поликапролактоном). Композиционное покрытие (РЕО-Fum-PCL), сформированное ПЭО с включением фумарата натрия и поликапролактона, демонстрирует скорость коррозии 0,12 мм·год⁻¹ при сохранении стабильности в течение 7 сут. Механизм защиты включает контролируемое высвобождение ингибитора, адсорбцию фумарата на металлический магний или оксид магния и самозалечивание дефектов. Слой поликапролактона увеличивает время защитного действия благодаря созданию дополнительного барьерного слоя и снижению интенсивности выхода ингибитора из состава покрытия. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на оптимизации состава покрытий, изучении долговременной стабильности материала в коррозионной среде и проведении клинических испытаний для внедрения этих материалов в медицинскую практику.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liu M. et al. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test // Corros. Sci. 2024. Vol. 229. P. 111851.
2. Wang X. et al. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications // Bioact. Mater. 2024. Vol. 39. P. 74–105.
3. Shekargoftar M. et al. Effects of plasma surface modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for biomedical applications // Materialia. 2024. P. 102285.
4. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review // Magnes. Res. 2014. Vol. 27, № 4. P. 142–154.
5. Yang Y. et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022 // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 8. P. 2611–2654.
6. Rider P. et al. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery // Bioact. Mater. 2022. Vol. 14. P. 152–168.

7. Gazit T. et al. Foot surgery using resorbable magnesium screws // *J. Foot Ankle Surg.* 2024. <https://doi.org/10.1053/j.jfas.2023.09.002>
8. Tang C.-F. et al. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19 // *Eur. J. Pharmacol.* 2020. Vol. 886. P. 173546.
9. Niranjani C.A. et al. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, № 8. P. 2688–2718.
10. Fairley J.L. et al. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention // *J. Crit. Care.* 2017. Vol. 42. P. 69–77.
11. Gnedenkov A.S. et al. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 5. P. 1326–1350.
12. Noviana D. et al. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // *J. Orthop. Transl.* 2016. Vol. 5. P. 9–15.
13. Thanaa T.T. et al. Improving the surface properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. Vol. 170. P. 113163.
14. Peñuela-Cruz C.E. et al. Synthesis of composite coatings based on Mg and Ti oxides by PEO for modulation of Mg corrosion resistance // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 33. P. 1801–1808.
15. Monfared M.M. et al. Enhancement of PEO-coated ZK60 Mg alloy: Curcumin-enriched mesoporous silica and PLA/bioglass for antibacterial properties, bioactivity and biocorrosion resistance // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 493. P. 131237.
16. Chen Q. et al. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg–Al LDH films on PEO treated Mg alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.015>
17. Gnedenkov A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // *Materials (Basel).* 2023. Vol. 16, № 6. P. 2215.
18. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синябрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // *Коррозия: материалы, защита.* 2007. Vol. 2. P. 20–25.
19. Gnedenkov A.S. et al. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg–0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.002>
20. Gnedenkov A.S. et al. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 12. P. 3589–3611.
21. Гнеденков С.В. и др. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестник ДВО РАН.* 2010. № 5. P. 35–46.
22. Gnedenkov A. 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.
23. Mashtalyar D.V. et al. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 4. P. 1033–1050.
24. 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. Vol. 11, № 10. P. 3688–3709.
25. Maltseva A. et al. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 171. P. 108484.
26. Daavari M. et al. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating // *Surfaces and Interfaces.* 2023. Vol. 42. P. 103446.
27. Yu X., Zhang M., Chen H. Superhydrophobic anticorrosion coating with active protection effect: Graphene oxide-loaded inorganic/organic corrosion inhibitor for magnesium alloys // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 480. P. 130586.
28. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors // *RSC Adv.* 2024. Vol. 14, № 43. P. 31877–31920.
29. Huang D. et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56, № 27. P. 10166–10178.
30. Yang X. et al. Formation of protective conversion coating on Mg surface by inorganic inhibitor // *Corros. Sci.* 2023. Vol. 215. P. 111044.

31. Jiang H. et al. Effects of interlayer-modified layered double hydroxides with organic corrosion inhibiting ions on the properties of cement-based materials and reinforcement corrosion in chloride environment // *Cem. Concr. Compos.* 2024. Vol. 154. P. 105793.
32. Molina E.F.H. et al. Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15, № 10. P. 10028–10039.
33. Yang J. et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 2. P. 555–568.
34. Lamaka S.V. et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corros. Sci.* 2017. Vol. 128. P. 224–240.
35. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *J. Magnes. Alloy.* 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909–2936.
36. Ouyang Y. et al. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 3. P. 836–849.
37. Guo X. et al. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 482, № 1–2. P. 487–497.
38. Yu X. et al. Polydopamine-coated zeolitic imidazolate framework for enhanced anti-corrosion and self-healing capabilities of epoxy coating on magnesium alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2025. Vol. 680. P. 161332.
39. Qiang Y. et al. Polydopamine encapsulates UiO66 loaded with 2-mercaptobenzimidazole composite as intelligent and controllable nanoreservoirs to establish superior active/passive anticorrosion coating // *Chem. Eng. J.* 2025. Vol. 503. P. 158559.
40. Shamsi M., Sedighi M., Bagheri A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2024. Vol. 34, № 5. P. 1470–1486.
41. Liu K.-P. et al. Biocompatibility and corrosion resistance of drug coatings with different polymers for magnesium alloy cardiovascular stents // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2025. Vol. 245. P. 114202.
42. Gnedenkov S.V. et al. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45, № 6. P. 3104–3109.

REFERENCES

1. Liu M. et al. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test. *Corros. Sci.* 2024.;229:111851.
2. Wang X. et al. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications. *Bioact. Mater.* 2024;39:74–105.
3. Shekargoftar M. et al. Effects of plasma surface modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for biomedical applications. *Materialia.* 2024:102285.
4. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review. *Magnes. Res.* 2014;27(4):142–154.
5. Yang Y. et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022. *J. Magnes. Alloy.* 2023;11(8):2611–2654.
6. Rider P. et al. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery. *Bioact. Mater.* 2022;14:152–168.
7. Gazit T. et al. Foot surgery using resorbable magnesium screws. *J. Foot Ankle Surg.* 2024. <https://doi.org/10.1053/j.jfas.2023.09.002>
8. Tang C.-F. et al. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19. *Eur. J. Pharmacol.* 2020;886:173546.
9. Niranjana C.A. et al. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review. *J. Magnes. Alloy.* 2023;11(8):2688–2718.
10. Fairley J.L. et al. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention. *J. Crit. Care.* 2017;42:69–77.
11. Gnedenkov A.S. et al. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8Ca alloy in physiological solutions. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(5):1326–1350.

12. Noviana D. et al. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats. *J. Orthop. Transl.* 2016;5:9–15.
13. Thanaa T.T. et al. Improving the surface properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review. *Inorg. Chem. Commun.* 2024;170:113163.
14. Peñuela-Cruz C.E. et al. Synthesis of composite coatings based on Mg and Ti oxides by PEO for modulation of Mg corrosion resistance. *J. Mater. Res. Technol.* 2024;33:1801–1808.
15. Monfared M.M. et al. Enhancement of PEO-coated ZK60 Mg alloy: Curcumin-enriched mesoporous silica and PLA/bioglass for antibacterial properties, bioactivity and biocorrosion resistance. *Surf. Coatings Technol.* 2024;493:131237.
16. Chen Q. et al. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg–Al LDH films on PEO treated Mg alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.015>
17. Gnedenkova A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy. *Materials (Basel).* 2023;16(6):2215
18. Gnedenkova S.V. et al. Composite protective coatings on the nitinol surface. *Materials and Manufacturing Processes.* 2008;23(8):879–883.
19. Gnedenkova A.S. et al. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg–0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour. *J. Magnes. Alloy.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.002>
20. Gnedenkova A.S. et al. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(12):3589–3611.
21. Gnedenkova 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.).
22. Gnedenkova 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.
23. Mashtalyar D.V. et al. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(4):1033–1050.
24. Gnedenkova 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.
25. Maltseva A. et al. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates. *Corros. Sci.* 2020;171:108484.
26. Daavari M. et al. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating. *Surfaces and Interfaces.* 2023;42:103446.
27. Yu X., Zhang M., Chen H. Superhydrophobic anticorrosion coating with active protection effect: Graphene oxide-loaded inorganic/organic corrosion inhibitor for magnesium alloys. *Surf. Coatings Technol.* 2024;480:130586.
28. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors. *RSC Adv.* 2024;14(43):31877–31920.
29. Huang D. et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures. *Electrochim. Acta.* 2011;56(27):10166–10178.
30. Yang X. et al. Formation of protective conversion coating on Mg surface by inorganic inhibitor. *Corros. Sci.* 2023;215:111044.
31. Jiang H. et al. Effects of interlayer-modified layered double hydroxides with organic corrosion inhibiting ions on the properties of cement-based materials and reinforcement corrosion in chloride environment. *Cem. Concr. Compos.* 2024;154:105793.
32. Molina E.F.H. et al. Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020;15(10):10028–10039.
33. Yang J. et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(2):555–568.
34. Lamaka S.V. et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* 2017;128:224–240.
35. Gnedenkova A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application. *J. Magnes. Alloy.* 2024;12(7):2909–2936.
36. Ouyang Y. et al. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(3):836–849.

-
37. Guo X. et al. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. *J. Alloys Compd.* 2009;482(1–2):487–497.
 38. Yu X. et al. Polydopamine-coated zeolitic imidazolate framework for enhanced anti-corrosion and self-healing capabilities of epoxy coating on magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2025;680:161332.
 39. Qiang Y. et al. Polydopamine encapsulates UiO66 loaded with 2-mercaptobenzimidazole composite as intelligent and controllable nanoreservoirs to establish superior active/passive anticorrosion coating. *Chem. Eng. J.* 2025;503:158559.
 40. Shamsi M., Sedighi M., Bagheri A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2024;34(5):1470–1486.
 41. Liu K.-P. et al. Biocompatibility and corrosion resistance of drug coatings with different polymers for magnesium alloy cardiovascular stents. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2025;245:114202.
 42. Gnedenkov S.V. et al. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014;45(6):3104–3109.