

Научная статья

УДК 620.197.2+544.653+546.46

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_232_06_6

EDN: CRQRJT

Композиционные покрытия с наноконтейнерами из слоистых двойных гидроксидов, заполненных ингибитором коррозии

А.С. Гнеденков, А.Д. Номеровский✉, В.С. Филонина, С.Л. Синебрюхов,
А.Н. Минаев, С.В. Гнеденков

Андрей Сергеевич Гнеденков

профессор РАН, доктор химических наук, ведущий 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 Филонина

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

filonina.vs@gmail.com

<http://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>

Александр Николаевич Минаев

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

aminaev@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0001-7327-8685>

Сергей Васильевич Гнеденков

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svg21@hotmail.com

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

Аннотация. Представлен новый способ формирования на магниевых сплавах композиционных покрытий на основе оксидной матрицы, получаемой плазменным электролитическим оксидированием и модифицированной слоистыми двойными гидроксидами (СДГ), загруженными ингибитором коррозии. Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа доказано формирование СДГ, состоящих из гидроталькита. Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено электрохимическое поведение материала с защитным покрытием. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладает покрытие, полученное синтезом слоистого двойного гидроксида на предварительно сформированном ПЭО-слое с одновременной интеркаляцией в межслоевое пространство олеата натрия ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

Ключевые слова: слоистый двойной гидроксид, самозалечивающиеся покрытия, магниевые сплавы, электрохимия

Для цитирования: Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия с наноконтейнерами из слоистых двойных гидроксидов, заполненных ингибитором коррозии // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 65–75. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_6.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2022-0001).

Original article

Composite coatings with nanocontainers of layered double hydroxides impregnated with a corrosion inhibitor

A.S. Gnedenkov, A.D. Nomerovskii, V.S. Filonina, S.L. Sinebryukhov,
A.N. Minaev, S.V. Gnedenkov

Andrey S. Gnedenkov

Professor of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry,

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

Sergey L. Sinebryukhov
Corresponding Member of RAS, 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>

Aleksandr N. Minaev
Doctor of Sciences in Engineering, Professor, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
aminaev@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-7327-8685>

Sergey V. Gnedenkov
Corresponding Member of RAS, 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. The new method of the composite coating formation on the magnesium alloy is presented. These coatings include the oxide matrix, obtained using plasma electrolytic oxidation, modified with layered double hydroxides (LDH) loaded with a corrosion inhibitor. The formation of LDH consisting of hydroxalite was confirmed by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. The electrochemical behavior of the material with protective coatings was established using the electrochemical impedance spectroscopy. The coating obtained using the synthesis of layered double hydroxide on a preliminarily formed PEO-layer with simultaneous intercalation of sodium oleate into the interlayer space ($|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}} = 1.24 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) has the best anticorrosive properties.

Keywords: layered double hydroxide, self-healing coatings, magnesium alloys, electrochemistry

For citation: Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. Composite coatings with nanocontainers of layered double hydroxides impregnated with a corrosion inhibitor. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(6):65-75. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_6.

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)-2022-0001).

Введение

Использование магния и его сплавов в различных отраслях промышленности обусловлено совокупностью их положительных качеств: низкой плотностью, высокой удельной прочностью, отличной механической обрабатываемостью [1–3]. Но, несмотря на эти преимущества, существует ряд недостатков, ограничивающих применение магния и его сплавов: высокая электрохимическая активность и, как следствие, низкая коррозионная стойкость [4–7].

Для минимизации недостатков необходимо создавать защитные антикоррозионные покрытия на магнии и его сплавах. Существуют различные типы защитных покрытий, в том числе сформированные на основе органических полимеров [8–11] и редкоземельных элементов [12]. В настоящее время активно развивается способ создания керамикоподобных защитных слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [12–16]. Огромный интерес представляют самозалечивающиеся покрытия, которые при возникновении дефекта должны восстанавливать свои антикоррозионные свойства (залечивать место дефекта) и защищать сплав от дальнейшего разрушения [14, 17].

В современном мире, следуя принципам «зеленой химии», растет спрос на экологически безопасные материалы и предметы человеческой жизни. В соответствии с этим формирование нетоксичных биосовместимых покрытий на поверхности магниевых сплавов представляет особый интерес с экологической и экономической точек зрения [11, 18].

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) состоят из бруситоподобных слоев, между которыми расположены анионы и молекулы воды (рис. 1). Подобное строение позволяет использовать данный материал в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. Большая часть формируемых СДГ является биосовместимым материалом.

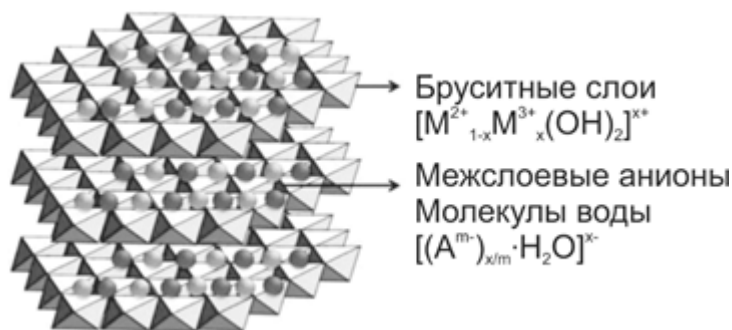


Рис. 1. Структура слоистых двойных гидроксидов [19]

В данной работе предложен способ формирования на магниевом сплаве МА8 биосовместимых покрытий, обладающих функцией самозалечивания, с применением технологии плазменного электролитического оксидирования и последующего формирования на полученной основе слоистых двойных гидроксидов, загруженных экологически безопасным ингибитором коррозии (олеатом натрия).

Материалы и методики

В качестве образцов использовались пластины магниевое сплава МА8 размерами 15×20×3 мм. Образцы были механически обработаны на шлифовальном станке с использованием бумаги на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива последовательно от 50–63 мкм (P240) до 20–28 мкм (P600). После механической обработки образцы промывались изопропиловым спиртом и высушивались при 60 °С в сушильном шкафу Binder FD 53 (Binder GmbH, Германия).

Базовое ПЭО-покрытие на образцах сплава МА8 было получено методом плазменного электролитического оксидирования в силикатно-фторидном электролите (20 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 г/л NaF) в двухстадийном биполярном режиме в течение 10 мин, согласно методике [16].

Слоистый двойной гидроксид (СДГ) с ингибитором коррозии формировали на поверхности ПЭО-слоя двумя способами.

Одни образцы после плазменного электролитического оксидирования выдерживали в горячем (60 °С) щелочном растворе (50 г/л трилон Б, 40 г/л NaOH , 5 г/л Al) в течение 48 ч. Затем промывали их деионизированной водой и высушивали при 60 °С в сушильном шкафу Binder FD 53 (Binder GmbH, Германия). Полученные образцы с целью внедрения ингибитора коррозии в СДГ выдерживали в 0,1 М водном растворе олеата натрия в течение 24 ч.

На других образцах с ПЭО-покрытием формировали СДГ и внедряли в него ингибитор коррозии в одну стадию – в том же горячем щелочном растворе с добавлением 0,1 М олеата натрия.

Стадии формирования и соответствующие оптические изображения образцов представлены на рис. 2. Условные обозначения образцов с разными способами обработки: МА8 – магниевый сплав МА8 без покрытия; ПЭО – сплав МА8 с базовым ПЭО-покрытием; ПЭО-СДГ – образец с ПЭО-покрытием, модифицированным СДГ; ПЭО-СДГ-ОН – образец ПЭО-СДГ, обработанный 0,1 М раствором олеата натрия; ПЭО-СДГ(ОН) – образец ПЭО, модифицированный СДГ в растворе с добавлением 0,1 М олеата натрия.

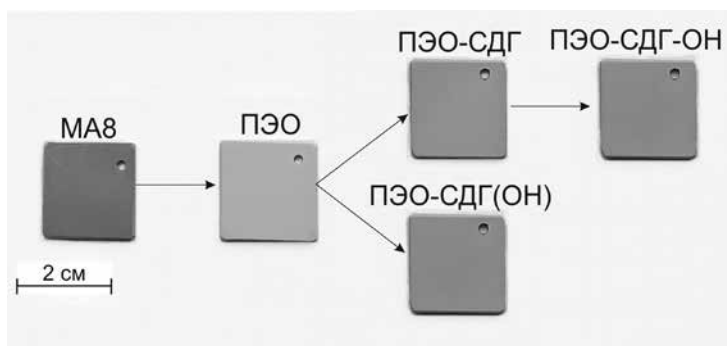


Рис. 2. Порядок подготовки образцов, их оптические изображения и условные обозначения

Поверхность образцов была изучена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Элементный анализ поверхности проведен методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием модуля INCA X-act instrument (Oxford Instruments, Великобритания). Изображения высокого разрешения получены с использованием сканирующего электронного микроскопа SIGMA 300 VP (Carl Zeiss, Германия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проведен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США). Спектры получены при излучении CuK_β при комнатной температуре. Измерения проводились в диапазоне $2\theta = 4^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$.

Электрохимические свойства образцов исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии с применением модульной системы VersaSTAT MC (Ametek, США). Испытания проводились при комнатной температуре в трех-

электродной ячейке в 3,5%-м растворе NaCl в течение 24 ч, с целью оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств при контакте с коррозионной средой. Площадь исследуемой поверхности образца составляла 1 см². Противоположным электродом служила платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода – 0,197 В). Значение частоты изменялось в диапазоне от 100 кГц до 100 мГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду.

Результаты

Анализ СЭМ-изображений образцов и распределения элементов по поверхности покрытий (рис. 3) свидетельствует о равномерном распределении всех компонентов, входящих в состав покрытия (табл. 1). Магний, кремний и кислород, как основные компоненты базового ПЭО-слоя, распределены равномерно по поверхности образцов ПЭО-СДГ-ОН и ПЭО-СДГ(ОН). Алюминий в количестве 2,1–2,6 ат.% присутствует во всех покрытиях после формирования СДГ. Для образца с покрытием, полученным при добавлении олеата натрия во время синтеза СДГ (в одну стадию), содержание углерода было значительно выше (46,8 ат.%), чем для образца с покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии после формирования слоя СДГ (18,9 ат.%). В составе покрытия установлено небольшое количество натрия (0,3–0,4 ат.%).

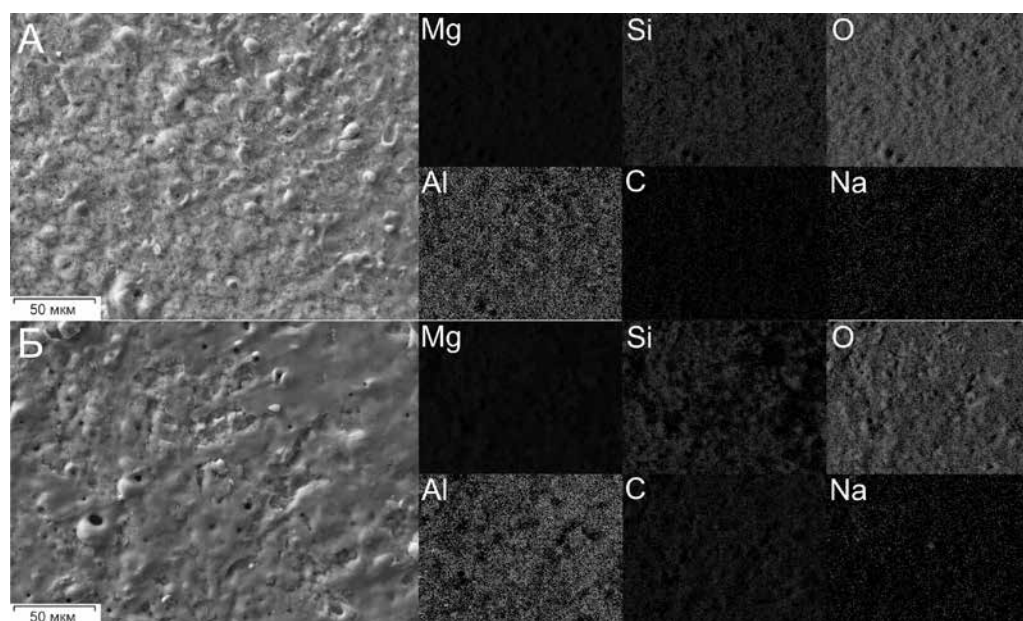


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов: А – ПЭО-СДГ-ОН; Б – ПЭО-СДГ(ОН)

Таблица 1

Содержание элементов на поверхности образцов с покрытием (в ат.%)

Образец	Mg	Si	O	Al	C	Na
ПЭО-СДГ	19,5	4,9	51,2	2,1	22,2	–
ПЭО-СДГ-ОН	17,7	4,3	56,0	2,6	18,9	0,4
ПЭО-СДГ(ОН)	10,3	2,1	38,4	2,2	46,8	0,3

На СЭМ-изображениях высокого разрешения (рис. 4) установлено образование на поверхности ПЭО-покрытия наноструктурированного слоистого двойного гидроксида. На поверхности ПЭО-СДГ(ОН) (рис. 4, Б) зафиксировано запечатывание пор и сглаживание рельефа поверхности.

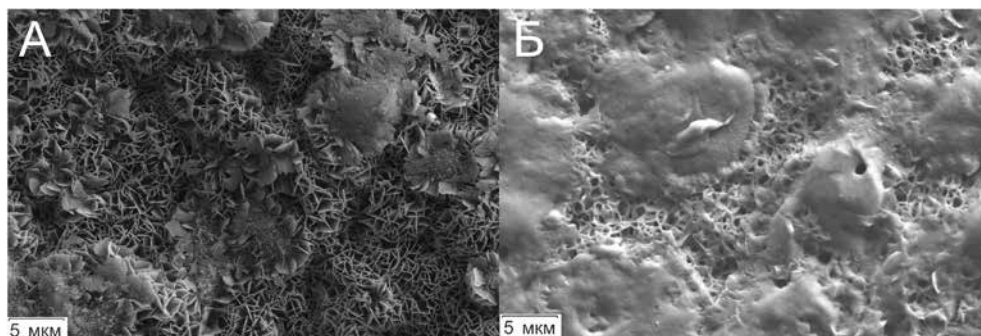


Рис. 4. СЭМ-изображения высокого разрешения поверхности образцов: А – ПЭО-СДГ(ОН); Б – ПЭО-СДГ(ОН)

Для подтверждения формирования на поверхности образцов с ПЭО-покрытием слоистого двойного гидроксида был изучен фазовый состав полученных покрытий (рис. 5). Методом РФА для всех образцов установлены пики, соответствующие магнезиту, периклазу (оксиду магния) и форстериту (силикату магния). Для образцов ПЭО-СДГ и ПЭО-СДГ-ОН отмечаются небольшие пики в области $2\theta \sim 11^\circ$, $\sim 23^\circ$ и $\sim 35^\circ$, относящиеся к (003), (006) и (009) плоскостям гидроталькита ($\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$). Для ПЭО-СДГ(ОН) присутствует пик, отнесенный к (110) плоскости гидроталькита. Это обуславливает необходимость провести более детальный анализ дифрактограммы в области малых углов для установления возможного пика, относящегося к (003) плоскости гидроталькита. Однако вследствие увеличения межплоскостного расстояния гидроталькита в результате интеркаляции ингибитора коррозии в межплоскостное пространство, а также из-за появления осцилляций в диапазоне 2θ меньше 10° (отсутствующих на других дифрактограммах) для образца ПЭО-СДГ(ОН) наличие данного пика выявить сложно.

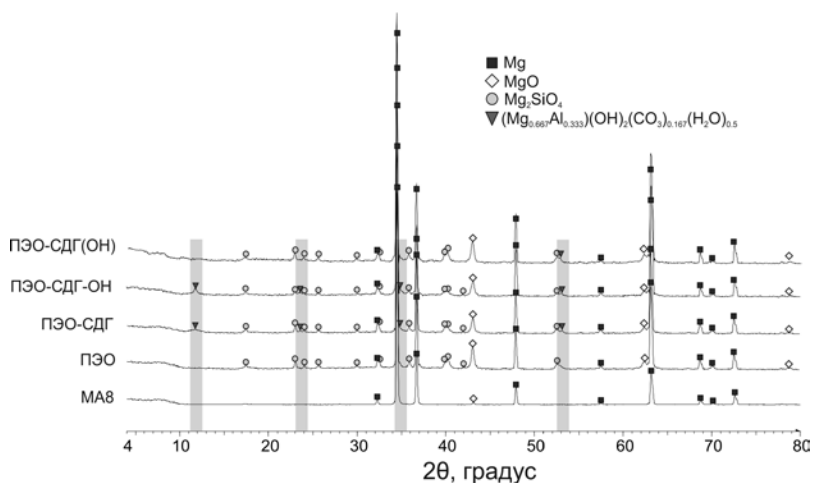


Рис. 5. Дифрактограммы полученных образцов

Чтобы оценить устойчивость образцов к коррозионному разрушению, было изучено электрохимическое поведение их в 3,5%-м растворе хлорида натрия (рис. 6, 7) после 24 ч выдержки в коррозионной среде. Согласно полученным результатам, наиболее коррозионностойким оказался образец ПЭО-СДГ(ОН). Для него модуль импеданса на частоте 0,1 Гц был выше, чем для других образцов ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при 24 ч выдержки). Образцы с покрытием без ингибитора коррозии ПЭО и ПЭО-СДГ показывают примерно одинаковый уровень защитных свойств: $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ после 24 ч выдержки составляет $1,28 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $1,44 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно. Последующая обработка ингибитором коррозии образца ПЭО-СДГ улучшает защитные свойства формируемого покрытия, но в процессе взаимодействия с агрессивной средой значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для ПЭО-СДГ-ОН снижается до $2,63 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

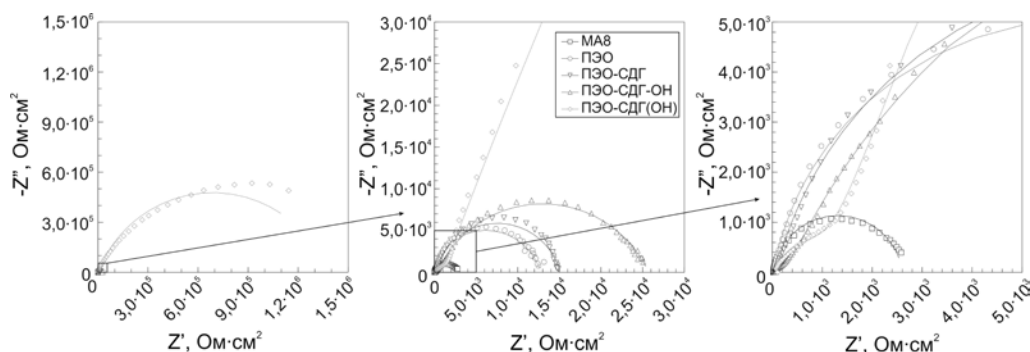


Рис. 6. Диаграммы Найквиста для образцов с покрытиями на магниевом сплаве МА8 после 24 ч выдержки в 3,5%-м растворе NaCl

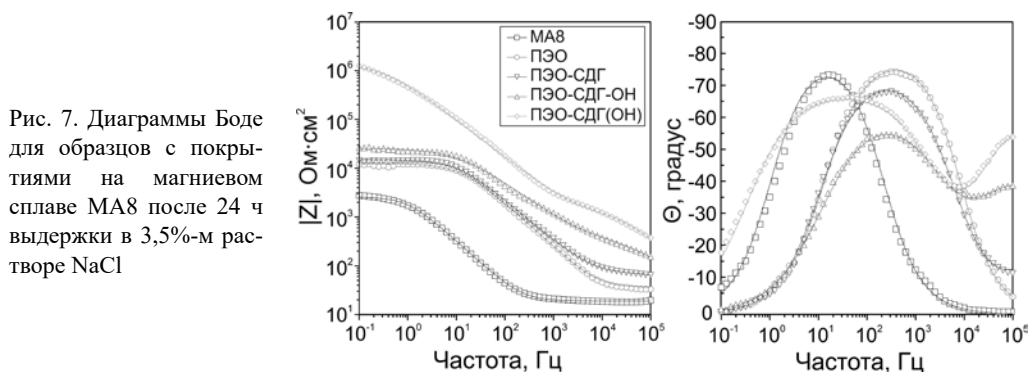


Рис. 7. Диаграммы Боде для образцов с покрытиями на магниевом сплаве МА8 после 24 ч выдержки в 3,5%-м растворе NaCl

Обработка экспериментальных импедансных спектров была проведена моделированием процесса переноса заряда на границе раздела электрод/электролит эквивалентной электрической схемой (ЭЭС), состоящей из двух последовательно-параллельно соединенных $R-CPE$ -цепочек (табл. 2). Экспериментальные данные для образца МА8 были обработаны с использованием ЭЭС, состоящей из одной $R-CPE$ -цепочки.

Согласно полученным результатам, значения Q_1 и Q_2 , отвечающие за геометрическую емкость всего защитного покрытия и внутреннего подслоя соответственно, уменьшаются для образцов в порядке МА8, ПЭО, ПЭО-СДГ, ПЭО-СДГ-ОН, ПЭО-СДГ(ОН). Эти данные указывают на увеличение толщины защитного покрытия в целом, а также внутреннего барьерного слоя. Значения R_2 , отвечающие

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для образцов из сплава МА8 с различным типом покрытий

Образец	CPE ₁		R ₁ , Ом·см ²	CPE ₂		R ₂ , Ом·см ²
	Q ₁ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n ₁		Q ₂ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n ₂	
МА8	–	–	–	6,94·10 ⁻⁵	0,92	2,59·10 ³
ПЭО	1,14·10 ⁻⁶	0,93	5,82·10 ²	1,78·10 ⁻⁶	0,58	1,23·10 ⁴
ПЭО-СДГ	3,22·10 ⁻⁷	0,86	4,33·10 ²	1,76·10 ⁻⁶	0,85	1,50·10 ⁴
ПЭО-СДГ-ОН	2,60·10 ⁻⁷	0,70	4,58·10 ²	1,17·10 ⁻⁶	0,74	2,52·10 ⁴
ПЭО-СДГ(ОН)	3,60·10 ⁻⁸	0,84	1,41·10 ³	3,73·10 ⁻⁷	0,77	1,38·10 ⁶

за сопротивление беспористого слоя, имеют тенденцию к увеличению в указанном выше ряду. Максимальное значение было зафиксировано для образца ПЭО-СДГ(ОН).

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют, что покрытие, полученное методом ПЭО и модифицированное СДГ с ингибитором коррозии в одну стадию, имеет наилучшие защитные характеристики.

Выводы

Получены два типа защитных покрытий на поверхности магниевого сплава МА8, содержащих ингибитор коррозии (олеат натрия), интеркалированный в сформированные наноконтейнеры из слоистого двойного гидроксида (СДГ). Формирование СДГ было подтверждено результатами рентгенофазового анализа, СЭМ-изображений и ЭДС-карт распределения элементов.

Рентгенофазовый анализ показал, что при формировании слоистого двойного гидроксида в пористой части ПЭО-покрытия образуется гидроталькит ($Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$).

Методом электрохимической импедансной спектроскопии проанализированы защитные свойства полученных покрытий. Наилучшими защитными свойствами обладает покрытие на образцах ПЭО-СДГ(ОН), полученное после плазменного электролитического оксидирования сплава магния и последующего формирования СДГ в одну стадию с одновременным внедрением в него олеата натрия ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bahmani A. et al. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys // J. Magnes. Alloy. 2022. Vol. 10 (10). P. 2607–2648.
2. Xie D. et al. Microstructure and mechanical property of a novel heat-resistant Mg-Ca-Mn based alloy // Mater. Charact. 2022. Vol. 194. P. 112428.
3. Yang Y. et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020 // J. Magnes. Alloy. 2021. Vol. 9 (3). P. 705–747.
4. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // Adv. Eng. Mater. 1999. Vol. 1 (1). P. 11–33.
5. He D. et al. In-vitro corrosion behaviors of extruded Mg–Ga alloys in alpha minimum essential medium // Corros. Sci. 2022. Vol. 208. P. 110621.

6. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Vol. 20. P. 2060–2093.
7. Gnedenkov A.S. et al. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 170. P. 108689.
8. Gnedenkov A.S. et al. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // *Corros. Sci.* 2021. Vol. 182. P. 109254.
9. Wang X. et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2020. Vol. 8 (1). P. 291–300.
10. Cui X.J. et al. Properties of polydimethylsiloxane hydrophobic modified duplex microarc oxidation/diamond-like carbon coatings on AZ31B Mg alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2021. Vol. 9 (4). P. 1285–1296.
11. Feng J., Pan Yu., Yang M. et al. A lactoglobulin-composite self-healing coating for Mg alloys // *ACS Appl. Bio Mater.* 2021. Vol. 4 (9). P. 6843–6852. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00560>
12. Zahedi A.V. et al. Influence of pH value and Zn/Ce cations ratio on the microstructures and corrosion resistance of LDH coating on AZ31 // *Corros. Commun.* 2022. Vol. 5. P. 73–86.
13. Sun M. et al. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 753–769.
14. Chen Q. et al. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container // *Corros. Sci.* 2022. Vol. 209. P. 110785.
15. Li C.-Y. et al. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31 // *Bioact. Mater.* 2020. Vol. 5 (2). P. 364–376.
16. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А. и др. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестн. ДВО РАН.* 2010. № 5. С. 35–46.
17. Xu W., Birbilis N., Sha G. et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy // *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14 (12). P. 1229–1235. <https://doi.org/10.1038/nmat4435>
18. Krishnapriya Veedu Karattu, Thejus Peringattu Kalarikkal, Nithyaa Jayakumar, Nishanth Karimbintherikkal Gopalan. Anticorrosive performance of *Mangifera indica* L. leaf extract-based hybrid coating on steel // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4 (6). P. 10176–10184. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00632>
19. Guo L., Wu W., Zhou Y. et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34 (9). P. 1455–1466. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>

REFERENCES

1. Bahmani A. et al. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(10):2607-2648.
2. Xie D. et al. Microstructure and mechanical property of a novel heat-resistant Mg-Ca-Mn based alloy. *Mater. Charact.* 2022;194:112428.
3. Yang Y. et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *J. Magnes. Alloy.* 2021;9(3):705-747.
4. Song G.L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Adv. Eng. Mater.* 1999;1(1): 11-33.
5. He D. et al. In-vitro corrosion behaviors of extruded Mg–Ga alloys in alpha minimum essential medium. *Corros. Sci.* 2022;208:110621.
6. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;20:2060-2093.
7. Gnedenkov A.S. et al. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium. *Corros. Sci.* 2020;170:108689.
8. Gnedenkov A.S. et al. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings. *Corros. Sci.* 2021;182:109254.
9. Wang X. et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2020;8(1):291-300.
10. Cui X.J. et al. Properties of polydimethylsiloxane hydrophobic modified duplex microarc oxidation/diamond-like carbon coatings on AZ31B Mg alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2021;9(4):1285-1296.

11. Feng J., Pan Yu., Yang M. et al. A lactoglobulin-composite self-healing coating for Mg alloys. *ACS Appl. Bio Mater.* 2021;4(9):6843-6852. <https://doi.org/10.1021/acsbm.1c00560>
12. Zahedi Asl V. et al. Influence of pH value and Zn/Ce cations ratio on the microstructures and corrosion resistance of LDH coating on AZ31. *Corros. Commun.* 2022;5:73-86.
13. Sun M. et al. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 2016;111:753-769.
14. Chen Q. et al. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container. *Corros. Sci.* 2022;209:110785.
15. Li C.-Y. et al. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31. *Bioact. Mater.* 2020;5(2):364-376.
16. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A. et al. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA 8 by the method of plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS.* 2010;5(153):35-46. (In Russ.).
17. Xu W., Birbilis N., Sha G. et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy. *Nat. Mater.* 2015;14(12):1229-1235. <https://doi.org/10.1038/nmat4435>
18. Krishnapriya Veedu Karattu, Thejus Peringattu Kalarikkal, Nithyaa Jayakumar, Nishanth Karimbintherikkal Gopalan. Anticorrosive performance of *Mangifera indica* L. leaf extract-based hybrid coating on steel. *ACS Omega.* 2019;4(6):10176-10184. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00632>
19. Guo L., Wu W., Zhou Y. et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018;34(9):1455-1466. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>

