

А.С. ГНЕДЕНКОВ, В.С. ФИЛОНИНА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,
В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Гибридные полимерсодержащие покрытия, импрегнированные ингибитором коррозии, для защиты биорезорбируемых магниевых имплантатов

В работе представлены результаты исследования электрохимических свойств гибридных полимерсодержащих покрытий с функцией самовосстановления на базе оксидных слоев, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на биорезорбируемом магниевом сплаве МА8. Установлено, что введение в состав композиционных полимерсодержащих слоев ингибитора коррозии 8-оксихинолина способствует существенному повышению коррозионной стойкости базового ПЭО-слоя и позволяет контролировать скорость резорбции имплантата за счет эффекта самовосстановления покрытия. При этом гибридные покрытия, полученные импрегнированием пористой части базового ПЭО-слоя ингибитором и полимером из раствора на основе дихлорметана, обладают наилучшими среди всех сформированных слоев электрохимическими характеристиками. Плотность тока коррозии I_c таких покрытий в 5 раз ниже значения данного параметра для системы без ингибитора. Показатель эффективности действия ингибитора для данных покрытий также имеет наивысшие значения среди всех исследуемых ингибиторсодержащих систем, он составляет 83,9 % даже после выдержки образца в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч.

Ключевые слова: магний, защитные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), ингибитор коррозии, 8-оксихинолин, биополимер, поликапролактон, электрохимия, коррозия.

Hybrid polymer-containing coatings, impregnated with a corrosion inhibitor, formed for protection of biodegradable magnesium alloys. A.S. GNEDENKOV, V.S. FILONINA, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper presents the results of a study of the electrochemical properties of hybrid polymer-containing coatings with a self-healing function based on oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) on biodegradable magnesium alloy MA8. As a result of the research, it was found that the impregnation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline (8-HQ) into the structure of the composite polymer-containing layers provides a significant increase in the corrosion resistance of the base PEO layer and makes it possible to control the rate of resorption of the implant due to the self-healing effect of the coating. At the same time, among all the formed layers, hybrid coatings obtained by impregnating the porous part of the base PEO-layer with inhibitor and a polymer from the solution based on dichloromethane have the best electrochemical characteristics. The decrease in corrosion current density I_c for these coatings was 5 orders of magnitude, comparing to a system without inhibitor. The inhibitor efficiency index for these coatings also has the highest values among all studied inhibitor-containing systems and reaches 83.9 % even after the samples immersion to 3 % NaCl solution for 22 h.

ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, *ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик, вице-президент РАН, заведующий отделом, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10148). Анализ микроструктуры образцов проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № 0205-2021-0003).

Введение

Учитывая продолжительность нахождения хирургического имплантата в теле человека в процессе заживления поврежденной кости, развитие технологий биомедицинского назначения направлено на комплексное решение проблемы ускорения остеогенеза в совокупности с разработкой новых материалов и покрытий, не оказывающих вредного воздействия на организм [3]. Известно, что из металлических материалов магний и его сплавы наиболее перспективны для нужд имплантационной хирургии благодаря уникальной совокупности механических и физико-химических свойств [13]. Однако применение магния в качестве биорезорбируемого материала ограничено его повышенной коррозионной активностью, в частности в физиологических жидкостях человеческого тела, сопровождающейся выделением газообразного водорода и защелачиванием окружающей среды. Наиболее распространенным способом улучшения антикоррозионных свойств магния и его сплавов является нанесение защитных покрытий. Универсальным, технологичным и экологически безопасным методом формирования многофункциональных слоев на поверхности магния и его сплавов является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [11]. В результате обработки данным методом на поверхности материала формируется прочное керамикоподобное покрытие, обладающее широким спектром свойств в зависимости от режима обработки, оксидируемой подложки материала и состава электролита. Поскольку основными неорганическими составляющими человеческой кости являются магний, кальций и фосфор, очевидно, что наилучшей биосовместимостью должны обладать кальций-фосфатные ПЭО-покрытия [2]. Такие защитные слои на изделиях из магния и его сплавов не только позволят контролировать скорость деградации имплантата, но и обеспечат ускорение процесса заживления травмы благодаря высвобождению ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и Mg^{2+} .

Тем не менее, учитывая, что период полного восстановления кости составляет от 14 до 17 недель, уровня защитных свойств кальций-фосфатных ПЭО-покрытий может оказаться недостаточно для обеспечения необходимой коррозионной стойкости и, соответственно, механической целостности имплантата в течение всего периода реабилитации. Развитая морфологическая структура ПЭО-слоя, характеризующаяся наличием микропор, позволяет повысить функциональность покрытия посредством обработки различными составами и компонентами, улучшающими электрохимические свойства материала. Одним из способов улучшения коррозионной стойкости ПЭО-покрытия является импрегнирование его пористой части ингибиторами коррозии [6–9, 12, 14, 15]. Хелатирующие агенты снижают коррозионную активность металлов. Среди ингибиторов такого типа в медицинской практике наиболее широко используется 8-оксихинолин (8-ОХ). Известно, что данное соединение хинолина, представляющее собой матрицу с широким спектром фармакологического действия, например, является хелатором железа для нейропротекции, хелатором металлопротеинов, противораковым, противогрибковым и антишистосомозным агентом, ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов, агентом против ВИЧ, противолейшманиозным средством, ингибитором микобактерий туберкулеза, нейротоксина ботулина и обладает многими другими свойствами [8]. На основании этого можно заключить, что 8-ОХ не только эффективный ингибитор коррозии, он также безопасен для человеческого организма и может выступать в качестве лекарственного средства. Кроме того, благодаря пористой структуре и твердости, химической и механической стабильности, ПЭО-покрытие является подходящим и вместительным резервуаром, способным удерживать и при необходимости высвобождать в среду ингибирующий агент.

Помимо использования ингибиторов распространенным методом повышения коррозионной стойкости оксидных слоев, полученных методом ПЭО для имплантационной

хирургии, является импрегнирование его пористой части биорезорбируемыми полимерами. Биodeградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов замены тканей. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [5]. Среди прочих синтетических биополимеров превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость, биосовместимость, структурную стабильность, низкую температуру плавления и эластичность, обладает поликапролактон (ПКЛ) [4]. Основываясь на проведенном анализе литературных данных, можно сделать вывод о том, что 8-оксихинолин и поликапролактон способствуют повышению коррозионной стойкости различных типов покрытий, в частности сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности магния и его сплавов. При этом совокупное влияние данных веществ ранее не было изучено. В настоящей работе предложен новый метод контроля скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых сплавов путем формирования на их поверхности самовосстанавливающихся гибридных биоактивных покрытий (ГП) на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя.

Материалы и методики

Для проведения исследований в работе использовались металлические пластины магниевого сплава МА8 (в масс. %: Mn – 1,3–2,2; Се – 0,15–0,35; Mg – остальное) размерами $20 \times 30 \times 1,5$ мм. Для обеспечения стандартизации поверхности образцы были механически обработаны на шлифовальном станке с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с постепенным уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Следующим этапом подготовки поверхности было обезжиривание образцов в изопропиловом спирте с дальнейшей просушкой в сушильном шкафу при $t = 40$ °С.

Формирование базового ПЭО-покрытия осуществлялось с помощью установки плазменного электролитического оксидирования с автоматическим программным управлением. Оксидирование проводилось в трехкомпонентном электролите следующего состава: глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$) – 25 г/л, фторид натрия (NaF) – 5 г/л, ортосиликат натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Покрытие формировали в биполярном режиме поляризации: анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при $U = 400$ В, катодная изменялась гальванодинамически, в диапазоне плотности тока j от 1,4 до 0,8 А/см² с $dj/dt = 5$ мА/(см²·с). Общее время оксидирования составило 120 с, коэффициент заполнения поляризующего сигнала равен 1. После формирования ПЭО-покрытий образцы были повторно промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для создания ингибиторсодержащих покрытий образцы с базовым ПЭО-слоем обрабатывали раствором 8-оксихинолина. Для его приготовления вначале повышали pH деионизированной воды посредством растворения кристаллического гидроксида натрия Na(OH) до достижения значений 12–12,5. Затем добавляли 8-оксихинолин в концентрации 3 г/л к полученному раствору при постоянном перемешивании. При формировании ингибиторсодержащего слоя образцы выдерживали в растворе 8-ОХ в течение 120 мин с последующей термообработкой при 65 °С в течение 15 мин.

Гибридные (содержащие ингибитор и полимер) покрытия первого типа формировали путем нанесения растворов поликапролактона на поверхность защитного слоя с ингибитором. В качестве растворителей использовались ацетон и дихлорметан. Концентрация полимера в каждом из растворов составила 6 масс.%. Другой тип гибридных покрытий был сформирован в одну стадию – путем растворения 8-оксихинолина (15 г/л) и поликапролактона (6 масс.%) в дихлорметане и ацетоне. Повышение концентрации ингибитора обусловлено его высокой растворимостью в органических растворителях.

Таким образом, для проведения испытаний были подготовлены образцы со следующими видами покрытий: ПЭО-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования; ПЭО-И – базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина; КП-Д и КП-А – композиционные покрытия, сформированные методом ПЭО, без ингибитора, обработанные 6 масс.% раствором поликапролактона в дихлорметане и в ацетоне соответственно; ГП-ИД – гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина с последующим нанесением поликапролактона, растворенного в дихлорметане; ГП-ИИД и ГП-ИИА – гибридные покрытия, сформированные методом ПЭО, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане и в ацетоне соответственно.

Для наилучшего заполнения пор ПЭО-покрытия обработка защитными агентами осуществлялась с использованием аппарата вакуумной импрегнации Erovac (Struers, Дания). Снижение давления продолжалось до значения $\approx 0,1-0,2$ бар. Далее образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу при $t = 37$ °С в течение 42 ч до полного испарения органических компонентов растворителя. За этим следовала термическая обработка в муфельной печи при $t = 65$ °С в течение 15 мин. Полимерный материал наносили двукратно.

Морфологию поверхности полученных покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия).

Электрохимические измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (ОСР) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3%-м растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составила 1 см^2 . Противоеlectродом служила платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет 0,197 В). Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в электролите 10 мин. Импедансные спектры снимали после 10 мин, 1 ч и каждые 2 ч выдержки образца в электролите в течение 22 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводили при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В. Для оценки величин потенциала коррозии E_c и плотности тока коррозии I_c использовался метод Левенберга–Марквардта. Данный метод является наиболее подходящим для описания коррозионных параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов. Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили после снятия первого (после 30 мин выдержки образцов) и последнего (после 22 ч выдержки) импедансного спектра для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств. Эффективность действия ингибитора (η_i) была оценена на основании расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических испытаний в соответствии с уравнением (1):

$$\eta_i = (I_{c0} - I_c) / I_{c0} \times 100 \%, \quad (1)$$

где I_{c0} и I_c – плотность тока коррозии для покрытий без ингибитора коррозии и содержащих ингибирующий агент соответственно.

Результаты

В результате проведения процедуры плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава было получено прочное керамикоподобное

покрытие с развитой морфологией поверхности, характеризующейся большим количеством пор и микродефектов (рис. 1, а). Модификация оксидного слоя ингибитором коррозии привела к образованию на поверхности и в пористой части образца кристаллических структур 8-оксихинолината магния и 8-оксихинолината натрия (рис. 1, б) [1, 10, 16]. Обработка ПЭО-покрытия 6 масс.% растворами поликапролактона в дихлорметане (КП-Д) и ацетоне (КП-А), а также ингибиторсодержащими растворами полимера (ГП-ИД, ГП-ИИД, ГП-ИИА) способствовала существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (рис. 1, в).

Результаты оценки коррозионной стойкости полученных покрытий методом потенциодинамической поляризации до и после выдержки образцов в 3%-м растворе хлорида натрия в течение 22 ч представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров до (верхняя строка) и после (нижняя строка) выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ Ом·см ²
ПЭО	47,06	239,89	$5,61 \cdot 10^{-6}$	-1,53	$3,05 \cdot 10^3$	2 913
	75,83	225,22	$3,89 \cdot 10^{-6}$	-1,41	$6,33 \cdot 10^3$	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	$1,46 \cdot 10^{-6}$	-1,51	$9,61 \cdot 10^3$	5 838
	81,33	76,78	$9,56 \cdot 10^{-7}$	-1,38	$1,80 \cdot 10^4$	3 642
ГП-ИД	127,03	147,03	$4,99 \cdot 10^{-7}$	-1,57	$5,93 \cdot 10^4$	32 338
	201,40	139,23	$3,52 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$1,02 \cdot 10^5$	2 750
ГП-ИИД	138,58	155,99	$3,02 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$1,06 \cdot 10^5$	105 350
	235,30	97,99	$1,64 \cdot 10^{-7}$	-1,35	$1,83 \cdot 10^5$	15 591
ГП-ИИА	130,11	230,26	$5,20 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$6,95 \cdot 10^4$	54 074
	282,98	109,08	$6,37 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$5,37 \cdot 10^4$	10 469
КП-Д	118,76	188,07	$1,52 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$2,08 \cdot 10^4$	10 578
	162,73	207,76	$1,02 \cdot 10^{-6}$	-1,32	$3,89 \cdot 10^4$	3 566
КП-А	100,44	168,97	$1,74 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$1,58 \cdot 10^4$	11 318
	121,60	224,10	$1,77 \cdot 10^{-6}$	-1,37	$1,94 \cdot 10^4$	3 708

Сравнительный анализ расчетных параметров, полученных из поляризационных кривых, показал, что композиционные ингибиторсодержащие (гибридные) покрытия проявляют наилучшую среди исследуемых поверхностных слоев устойчивость к коррозии. Установлено, что в результате формирования гибридных покрытий происходит снижение плотности тока коррозии I_c для ГП-ИД ($4,99 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-ИИД ($3,02 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в 3 и 5 раз соответственно в сравнении с КП-Д ($1,52 \cdot 10^{-6}$ А/см²). Образец ГП-ИИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении

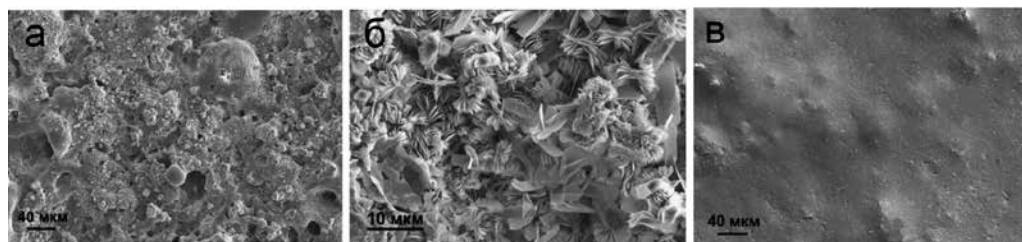


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов с различными типами покрытий: ПЭО (а), ПЭО-И (б) и ГП-ИИД (в)

с КП-А ($5,20 \cdot 10^{-7}$ и $1,74 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно) (табл. 1). Методом PDP было также установлено электрохимическое поведение образцов после длительного (22 ч) пребывания в 3%-м растворе NaCl. Согласно данным табл. 1, после длительного взаимодействия с агрессивной средой гибридные покрытия демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость. Так, величина плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3,52 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в 3 раза, а для ГП-ИИД ($1,64 \cdot 10^{-7}$ А/см²) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д; для ГП-ИИА ($6,37 \cdot 10^{-7}$ А/см²) она более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ($1,77 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

Результаты исследования уровня защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации согласуются с данными электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные импедансные спектры были описаны при помощи эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ цепочек (рис. 2).

Учитывая гетерогенность полученных поверхностных слоев, элемент постоянного сдвига фазы CPE применялся при описании спектров вместо идеальной емкости. Элементы R_1-CPE_1 характеризуют сопротивление внешнего слоя, а именно – пористой части ПЭО-покрытия, импрегнированной полимером (в случае КП-Д и КП-А) и раствором полимера с ингибитором (для ГП-ИД, ГП-ИИД и ГП-ИИА), и емкостное поведение всего покрытия. Элемент R_2-CPE_2 описывает резистивную и емкостную составляющие беспористого подслоя ПЭО-покрытия (внутренний слой, прилегающий к металлу), включая осажденный в процессе импрегнации на дне пор ингибитор и полимер.

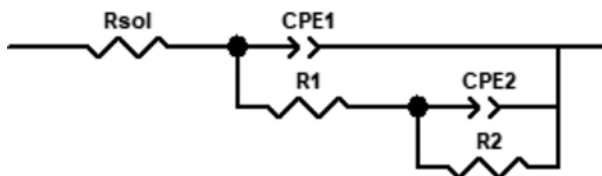


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема, используемая для расчета импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов с различными типами сформированных на сплаве магния МА8 покрытий в течение 22 ч выдержки в 3%-м растворе NaCl представлено в табл. 2. Параметры Q и n (предэкспоненциальный коэффициент CPE и показатель степени соответственно) в процессе выдержки образца варьируют в небольших пределах, что указывает на незначительное изменение морфологии, гетерогенности состава и свойств покрытий. Такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов, могут вносить вклад в изменение Q . Анализ данных, представленных в табл. 2, указывает на повышение сопротивлений внутреннего и внешнего слоев исследуемых покрытий (R_1 и R_2 соответственно), что обусловлено их импрегнацией ингибитором коррозии. При этом покрытия ГП-ИИД и ГП-ИИА проявляют высокие защитные свойства даже после длительного пребывания в агрессивной среде. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца с ГП-ИИД ($105\ 350 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) на порядок выше значения для образца с КП-Д ($10\ 578 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), а для образца с ГП-ИИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А ($54\ 074$ и $11\ 318 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно) (табл. 1).

Расчетное значение эффективности действия ингибитора η_i в составе формируемых покрытий до выдержки в коррозионно-активной среде для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-ИИД – 80,1 %, а для ГП-ИИА – 70,1 %. После проведения испытаний в течение 22 ч эффективность ингибитора остается высокой (ГП-ИД – 65,4, ГП-ИИД – 83,9, ГП-ИИА – 64,0 %), что указывает на продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 3%-м растворе NaCl. Увеличение эффективности действия ингибитора для ГП-ИИД в процессе выдержки в коррозионно-активной среде (в отличие от ГП-ИД и ГП-ИИА), вероятно, обусловлено особенностями растворимости полимерной компоненты в использованных растворителях, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

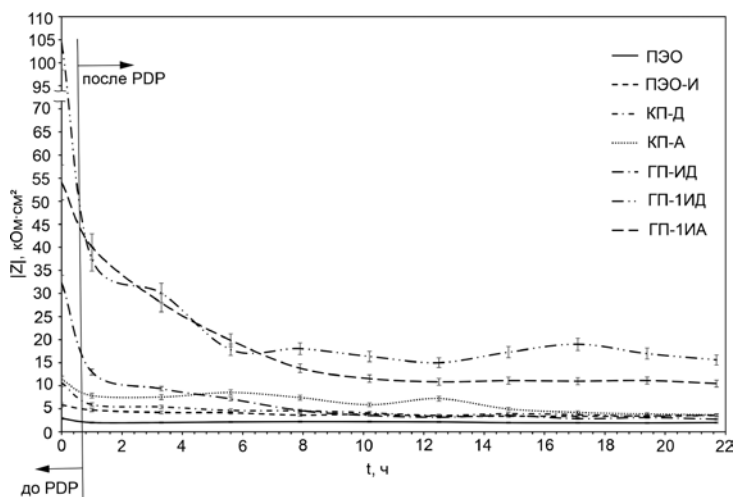
Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытия, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе выдержки в 3%-м растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО-покрытие</i>						
1	$3,27\cdot 10^{-5}$	0,79	36,45	$6,02\cdot 10^{-5}$	0,94	1841
3,3	$3,57\cdot 10^{-5}$	0,81	50,53	$4,74\cdot 10^{-5}$	0,95	1886
5,6	$3,21\cdot 10^{-5}$	0,83	48,42	$4,46\cdot 10^{-5}$	0,94	1872
7,9	$2,16\cdot 10^{-5}$	0,82	27,95	$4,86\cdot 10^{-5}$	0,93	1992
10,2	$1,82\cdot 10^{-5}$	0,83	24,7	$4,83\cdot 10^{-5}$	0,93	2000
12,5	$2,12\cdot 10^{-5}$	0,84	28,99	$4,38\cdot 10^{-5}$	0,93	1806
14,8	$1,83\cdot 10^{-5}$	0,82	20,58	$4,66\cdot 10^{-5}$	0,93	1713
17,1	$1,98\cdot 10^{-5}$	0,79	19,55	$4,44\cdot 10^{-5}$	0,93	1752
19,4	$2,19\cdot 10^{-5}$	0,78	19,53	$4,29\cdot 10^{-5}$	0,93	1646
21,7	$1,96\cdot 10^{-5}$	0,78	17,8	$4,22\cdot 10^{-5}$	0,93	1751
<i>ПЭО-И</i>						
1	$6,66\cdot 10^{-6}$	0,82	350	$1,38\cdot 10^{-5}$	0,87	4071
3,3	$7,46\cdot 10^{-6}$	0,84	294,5	$1,21\cdot 10^{-5}$	0,87	3622
5,6	$6,38\cdot 10^{-6}$	0,87	267,9	$1,51\cdot 10^{-5}$	0,82	3386
7,9	$5,15\cdot 10^{-6}$	0,91	221,7	$2,01\cdot 10^{-5}$	0,78	3351
10,2	$6,70\cdot 10^{-6}$	0,88	200,8	$1,23\cdot 10^{-5}$	0,86	3110
12,5	$6,01\cdot 10^{-6}$	0,89	192,6	$1,39\cdot 10^{-5}$	0,85	3021
14,8	$6,01\cdot 10^{-6}$	0,89	162,3	$1,39\cdot 10^{-5}$	0,85	2971
17,1	$7,03\cdot 10^{-6}$	0,91	169,6	$1,29\cdot 10^{-5}$	0,87	2823
19,4	$7,66\cdot 10^{-6}$	0,88	156,7	$1,20\cdot 10^{-5}$	0,88	2627
21,7	$6,40\cdot 10^{-6}$	0,90	199,7	$1,36\cdot 10^{-5}$	0,87	2584
<i>ГП-ИД</i>						
1	$1,01\cdot 10^{-9}$	0,95	737,4	$1,12\cdot 10^{-5}$	0,66	14112
3,3	$9,47\cdot 10^{-10}$	0,96	655,3	$1,47\cdot 10^{-5}$	0,66	9512
5,6	$1,13\cdot 10^{-9}$	0,95	595,5	$1,38\cdot 10^{-5}$	0,68	7301
7,9	$1,27\cdot 10^{-9}$	0,96	415,6	$1,34\cdot 10^{-5}$	0,71	4390
10,2	$1,47\cdot 10^{-9}$	0,96	360,5	$1,46\cdot 10^{-5}$	0,71	3555
12,5	$1,94\cdot 10^{-9}$	0,94	317,7	$1,44\cdot 10^{-5}$	0,73	3098
14,8	$2,30\cdot 10^{-9}$	0,93	317,6	$1,32\cdot 10^{-5}$	0,75	3354
17,1	$1,99\cdot 10^{-9}$	0,94	307,2	$1,42\cdot 10^{-5}$	0,74	2767
19,4	$1,66\cdot 10^{-9}$	0,96	314,4	$1,34\cdot 10^{-5}$	0,76	2869
21,7	$2,62\cdot 10^{-9}$	0,93	309	$1,43\cdot 10^{-5}$	0,77	2701
<i>ГП-ИИД</i>						
1	$1,30\cdot 10^{-9}$	0,89	2824	$3,60\cdot 10^{-6}$	0,67	37535
3,3	$1,48\cdot 10^{-9}$	0,88	2516	$3,93\cdot 10^{-6}$	0,69	30947
5,6	$1,23\cdot 10^{-9}$	0,89	1997	$5,08\cdot 10^{-6}$	0,72	15995
7,9	$2,07\cdot 10^{-9}$	0,86	1326	$4,94\cdot 10^{-6}$	0,74	13563
10,2	$1,96\cdot 10^{-9}$	0,87	1031	$5,28\cdot 10^{-6}$	0,74	13946
12,5	$2,43\cdot 10^{-9}$	0,86	982,4	$5,06\cdot 10^{-6}$	0,77	13180
14,8	$2,64\cdot 10^{-9}$	0,85	952,8	$5,44\cdot 10^{-6}$	0,76	14068
17,1	$2,72\cdot 10^{-9}$	0,85	905,2	$6,29\cdot 10^{-6}$	0,75	13494
19,4	$2,57\cdot 10^{-9}$	0,85	889,6	$5,46\cdot 10^{-6}$	0,78	13739
21,7	$2,78\cdot 10^{-9}$	0,85	835,5	$5,53\cdot 10^{-6}$	0,78	12995
<i>ГП-ИИА</i>						
1	$9,41\cdot 10^{-9}$	0,77	1601	$4,68\cdot 10^{-6}$	0,69	40227
3,3	$8,97\cdot 10^{-9}$	0,78	1354	$5,51\cdot 10^{-6}$	0,69	30362
5,6	$1,02\cdot 10^{-8}$	0,77	1100	$7,21\cdot 10^{-6}$	0,68	19613
7,9	$1,05\cdot 10^{-8}$	0,78	865	$6,62\cdot 10^{-6}$	0,72	13778
10,2	$1,08\cdot 10^{-8}$	0,78	729	$6,60\cdot 10^{-6}$	0,73	11151

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
12,5	$1,51\cdot 10^{-8}$	0,76	670	$5,95\cdot 10^{-6}$	0,75	11181
14,8	$2,25\cdot 10^{-8}$	0,73	645	$6,08\cdot 10^{-6}$	0,76	10485
17,1	$2,16\cdot 10^{-8}$	0,74	602	$6,04\cdot 10^{-6}$	0,77	10962
19,4	$3,85\cdot 10^{-8}$	0,70	597	$5,92\cdot 10^{-6}$	0,79	10426
21,7	$4,23\cdot 10^{-8}$	0,69	581	$5,99\cdot 10^{-6}$	0,80	10167
<i>КП-Д</i>						
1	$9,99\cdot 10^{-7}$	0,51	540,4	$8,86\cdot 10^{-6}$	0,70	10471
3,3	$2,89\cdot 10^{-7}$	0,61	298,5	$9,78\cdot 10^{-6}$	0,70	5854
5,6	$3,92\cdot 10^{-7}$	0,57	258,3	$1,09\cdot 10^{-5}$	0,74	4406
7,9	$4,56\cdot 10^{-7}$	0,59	205,4	$1,03\cdot 10^{-5}$	0,76	4538
10,2	$6,31\cdot 10^{-7}$	0,55	190	$9,60\cdot 10^{-5}$	0,79	3995
12,5	$3,32\cdot 10^{-7}$	0,61	168,9	$1,06\cdot 10^{-5}$	0,79	3835
14,8	$1,37\cdot 10^{-7}$	0,52	176,5	$9,75\cdot 10^{-5}$	0,81	3781
17,1	$9,76\cdot 10^{-7}$	0,54	173,2	$1,04\cdot 10^{-5}$	0,81	3472
19,4	$1,07\cdot 10^{-7}$	0,53	174,3	$1,09\cdot 10^{-5}$	0,81	3352
21,7	$1,24\cdot 10^{-7}$	0,51	165,8	$1,26\cdot 10^{-5}$	0,80	3817
<i>КП-А</i>						
1	$2,93\cdot 10^{-8}$	0,74	368,6	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,70	11102
3,3	$3,05\cdot 10^{-8}$	0,74	312,1	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,72	8926
5,6	$5,23\cdot 10^{-8}$	0,68	335,2	$1,00\cdot 10^{-5}$	0,76	8557
7,9	$4,41\cdot 10^{-8}$	0,72	256,8	$9,84\cdot 10^{-6}$	0,77	7496
10,2	$3,60\cdot 10^{-8}$	0,73	237,6	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,77	6192
12,5	$5,32\cdot 10^{-8}$	0,71	236,9	$9,49\cdot 10^{-6}$	0,79	7250
14,8	$2,94\cdot 10^{-8}$	0,80	192,3	$1,41\cdot 10^{-5}$	0,80	5321
17,1	$2,09\cdot 10^{-8}$	0,85	107,4	$1,42\cdot 10^{-5}$	0,80	4278
19,4	$2,74\cdot 10^{-8}$	0,74	94,63	$1,56\cdot 10^{-5}$	0,80	3783
21,7	$1,65\cdot 10^{-8}$	0,58	113	$1,51\cdot 10^{-5}$	0,81	3712

Полученные данные хорошо согласуются с изменением $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в течение 22 ч выдержки в среде NaCl образцов с различным типом поверхностных слоев (рис. 3). Установлено, что образцы с ГП-ИИД обладают наилучшей коррозионной стойкостью в исследуемой среде. Это подтверждается наиболее высокими значениями модуля импеданса после 5 ч выдержки, а также динамикой его изменения, свидетельствующей о проявлении свойств самозалечивания: в период 8–18 ч выдержки наблюдаются стадии роста $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$.

Рис. 3. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в течение 22 ч выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl



Выводы

В результате проведенных исследований был разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых имплантатов (на примере сплава МА8), заключающийся в формировании на их поверхности гибридных ингибитор- и полимерсодержащих покрытий со свойствами самозалечивания на базе многофункционального оксидного ПЭО-слоя. Установлено, что импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия биорезорбируемым полимером (поликапролактоном) и ингибитором коррозии 8-оксихинолином способствует существенному улучшению коррозионной стойкости базовых ПЭО-покрытий. Наилучшими свойствами обладает покрытие, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане (ГП-ИИД).

ЛИТЕРАТУРА

1. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 356. P. 850–856. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.089.
2. Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 2016. Vol. 65. P. 188–193. DOI: 10.1016/j.msec.2016.03.110.
3. Chalisgaonkar R. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review // *Materials Today: Proceedings.* 2020. Vol. 26, pt 2. P. 1060–1071. DOI:10.1016/j.matpr.2020.02.211.
4. Dash T.K., Konkimalla V.B. Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review // *J. Control. Release.* 2011(2012). Vol. 158 (1). P. 15–33. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.09.064.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 225. P. 112–118. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.023.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 89–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.245.89.
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corros Sci.* 2016. Vol. 102. P. 269–278. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.015.
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 348–354. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.026.
9. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Self-healing effect of the protective inhibitor-containing coatings on Mg alloys // *AIP Conf. Proceedings.* 2017. Vol. 1874. DOI: 10.1063/1.4998041.
10. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 221. P. 196–200. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.119.
11. Montemor M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surf. Coat. Tech.* 2014. Vol. 258. P. 17–37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
12. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Inhibitor-containing composite coatings on the magnesium alloys for the offshore structures equipment // *Proceedings of the Intern. Offshore and Polar Eng. Conf.* Vol. 2016, January. P. 400–405.
13. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnes. Alloy.* 2018. Vol. 6 (1). P. 23–43. DOI: 10.1016/j.jma.2018.02.003.
14. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Isolated corrosion of MA8 alloy with inhibitor-containing composite coating on the surface: Kinetics, mechanism and protection // *Tsvetnye Met.* 2015. Vol. 7. P. 49–54. DOI: 10.17580/tsm.2015.07.09.
15. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protection properties of inhibitor-containing composite coatings on magnesium alloy // *Tsvetnye Met.* 2015. Vol. 4. P. 33–38. DOI: 10.175.80/tsm.2015.04.06.
16. Wang X., Li L., Xie Z.H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // *Electrochim Acta.* 2018. Vol. 283. P. 1845–1857. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.113.