

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  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

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 магниевое 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/см<sup>2</sup> с  $dj/dt = 5$  мА/(см<sup>2</sup>·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  $1 \text{ см}^2$ . 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 ( $\eta_i$ ) 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	$\beta_a$ , мВ/декада	$-\beta_c$ , мВ/декада	$I_c$ , А·см <sup>-2</sup>	$E_c$ , В (Ag/AgCl)	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ Ом·см <sup>2</sup>
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/см<sup>2</sup>) и ГП-ИИД ( $3,02 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) в 3 и 5 раз соответственно в сравнении с КП-Д ( $1,52 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>). Образец ГП-ИИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении

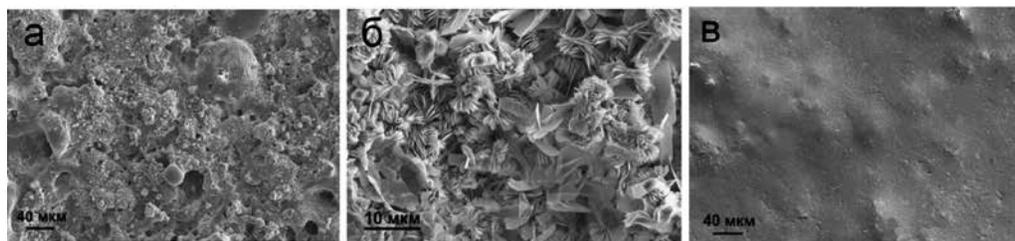


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов с различными типами покрытий: ПЭО (а), ПЭО-И (б) и ГП-ИИД (в)

с КП-А ( $5,20 \cdot 10^{-7}$  и  $1,74 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup>) в 3 раза, а для ГП-ИИД ( $1,64 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д; для ГП-ИИА ( $6,37 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) она более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ( $1,77 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>).

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<sub>1</sub> характеризуют сопротивление внешнего слоя, а именно – пористой части ПЭО-покрытия, импрегнированного 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<sub>2</sub> 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.

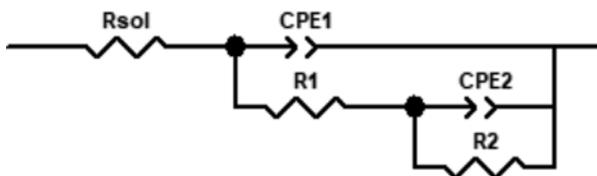


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема, используемая для расчета импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч

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  $\eta_i$  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.

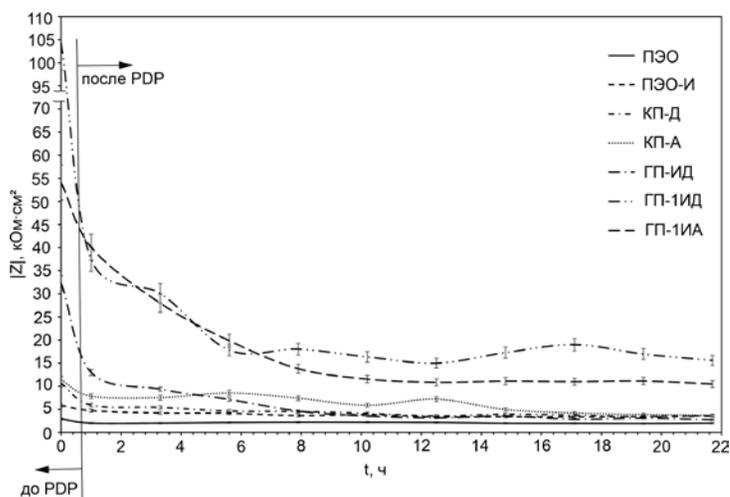
Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытия, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе выдержки в 3%-м растворе NaCl

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.