

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Гнеденкова Андрея Сергеевича на тему «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Актуальность темы. Диссертационная работа Андрея Сергеевича Гнеденкова посвящена изучению механизма коррозионных процессов магниевых и алюминиевых сплавов с помощью локальных электрохимических методов с целью разработки способов создания надежных антикоррозионных, противоизносных защитных покрытий на их поверхности. Установление области зарождения коррозионного процесса, изучение тенденции деградации металлов и сплавов необходимо для эффективного использования материалов в авиационной, автомобильной, космической областях промышленности и, а также медицине. Ключевым моментом данной работы является модификация защитных оксидных покрытий, сформированных с использованием метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), посредством импрегнации пористой части защитного слоя ингибитором коррозии и/или наноразмерными частицами фторполимеров. Указанный подход может быть реализован только на базе обобщения результатов всестороннего изучения коррозионного процесса на магнии и сплавах магния и сплавах алюминия (включая сварные соединения).

Разработка новых гибридных защитных слоев на поверхности функциональных материалов на основе детального изучения механизма коррозионной деградации с применением комплекса новейших зондовых

электрохимических методов позволит расширить области применения перспективных сплавов магния и алюминия, что является актуальной научной задачей, отмеченной в Стратегии научно-технического развития Российской Федерации.

Цель работы сформулирована как изучение механизма физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность материалов, на примере магниевых и алюминиевых сплавов, во взаимосвязи с их гетерогенностью (по составу, структуре и морфологии) на микроуровне и разработка способов направленного формирования антикоррозионных многофункциональных композиционных покрытий, расширяющих область практического применения изделий для различных областей промышленности.

Научная новизна, заявленной работы, состоит в:

- изучении с использованием локальных сканирующих электрохимических методов механизма гетерогенной коррозии магниевых сплавов МА8 и ВМД10 в различных средах на микроуровне; определении влияния неоднородности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение, установлении снижения коррозионной активности магниевых сплавов в результате формирования защитного ПЭО-покрытия;
- разработке способа формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления при его повреждении; установлении зависимости эффективности ингибитора с морфологическими/структурными особенностями сформированных покрытий; установлении уровня защитных свойств, стадийности и механизма деградации сплава с самопроизвольным залечивающимся покрытием на микро- и мезоуровне;
- установлении электрохимической активности магниевых сплавов МА8 и различия тенденций прохождения процесса коррозии на его поверхности в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в

0,83 % растворе NaCl; установлении особенностей формирования, гетерогенности по составу, морфологии поверхностной пленки на магниевом сплаве, а также специфики деградации материала в различных средах; разработке способа формирования биоактивного композиционного покрытия с использованием ПЭО и последующего электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена; установлении состава, морфологических особенностей, локального коррозионного поведения, защитных свойств и механизма деградации материала в среде MEM;

- установлении взаимосвязи между морфологической структурой, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки, без покрытий и с защитными покрытиями; установлении увеличения показателей коррозионной стойкости защищаемого материала в результате формирования композиционного полимер-содержащего слоя, получаемого на базе ПЭО-покрытия;

- установлении коррозионного поведения, стадийности и механизма коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl; разработке способов формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности зоны сварного шва; определении эффективности антикоррозионной защиты и изменения электрохимических параметров материала на микро- и мезоуровне при формировании базового и модифицированного полимером ПЭО-покрытия.

Сформулированные пункты отражают несомненную научную новизну и высокую фундаментальную значимость диссертации. Представленные экспериментальные результаты были впервые получены и приведены в заявленной работе.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в существенном углублении понимания физико-химических основ механизма электро-коррозионной деградации материала на микро- и мезо-уровне в

различных агрессивных средах, в установлении взаимосвязи гетерогенности материала по фазовому составу, строению и морфологии поверхности с образованием микро-гальванических пар на поверхности сплавов магния и алюминия. Результаты исследований позволили обосновать и разработать способы формирования покрытий, существенно (на порядки величины) увеличивающих эффективность промышленного использования магниевых и алюминиевых сплавах, с уровнем защитных свойств, необходимым для их практической реализации в различных областях: авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике, регенеративной хирургии.

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов подтверждена результатами подробного анализа данных литературы, комплексным подходом к исследованию и публикациями в высокорейтинговых изданиях. Достоверность экспериментальных исследований основана на использовании аттестованных измерительных приборов и методик выполнения измерений, использовании взаимодополняющих методов исследования, соблюдении системного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, контролируемой воспроизводимости результатов измерений и применении статистических методов обработки численных данных.

Диссертационная работа Гнеденкова А.С. изложена на 352 страницах машинописного текста, содержит 185 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 530 наименований. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений.

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность, представлены новизна и практическая значимость темы исследования, сформированы цель и задачи, обозначены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён подробный обзор литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрено применение перспективных

новейших локальных сканирующих электрохимических методов, а именно методов сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET), для идентификации и исследования электрохимических, в частности коррозионных, процессов на мезо- и микроуровне. Сделан вывод о необходимости детального изучения механизма и закономерностей протекания локальных электрохимических процессов на таких гетерогенных по составу и морфологии системах, как магниевые и алюминиевые сплавы (включая их сварные соединения), что позволит разработать новые гибридные композиционные покрытия путем импрегнирования полимера или ингибитора коррозии в поверхностную пористую часть предварительно сформированного ПЭО-слоя.

Вторая глава посвящена описанию материалов, методов формирования защитных покрытий и исследования их физико-химических свойств (включая комплекс электрохимических методов анализа коррозионной устойчивости; методы определения механических свойств; методы исследования морфологии, химического состава и микроструктуры материала).

В третьей главе установлены закономерности развития процесса коррозии на поверхности сплавов магния, определены кинетика и механизм физико-химических процессов, обуславливающих электрохимическую активность функциональных материалов (на примере сплава МА8 и ВМД10). Развитие процесса коррозии включает интенсивное растворение α -матрицы сплава вследствие наличия в структуре материала вторичных фаз и включений интерметаллидов, являющихся катодами и ускоряющими процесс деградации сплава. Установлено снижение электрохимической активности магниевого сплава в результате формирования защитного покрытия с помощью плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Установлено, что обработка ПЭО-покрытий ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) существенно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя на сплавах магния.

В четвёртой главе представлены результаты формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного ингибиторсодержащего покрытия, обладающего функциями самозалечивания при его повреждении в агрессивной среде. С помощью локальных электрохимических методов установлен уровень защитных свойств, стабильность, механизм деградации и самовосстановления покрытий. Установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором ингибитора обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия и предотвращает интенсивную деградацию материала. Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов и установлена взаимосвязь эффективности ингибитора с морфологическими особенностями сформированных покрытий. Эффективность действия ингибитора в составе таких покрытий достигает 99 %.

В пятой главе проведен детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8, перспективного для использования в качестве биорезорбируемого материала, в среде для культивирования клеток млекопитающих (MEM) и в 0,83 % растворе NaCl. Выявлены особенности формирования, защитные свойства, гетерогенность по составу и структуре, морфология поверхностной пленки продуктов коррозии, а также специфика деградации материала в различных средах. Установлен механизм коррозии сплава магния МА8 в среде MEM. Разработан способ формирования на магниевом сплаве МА8 биоактивного многофункционального пористого кальций-фосфатного ПЭО-покрытия, обладающего высокими барьерными свойствами. Установлен состав, морфологические и структурные особенности, защитные свойства и механизм деградации сплава с покрытием в среде MEM. Дополнительная обработка ПЭО-слоя УПТФЭ позволяет улучшить характеристики формируемого защитного композиционного покрытия в 1000 раз. Установлена взаимосвязь между морфологией, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой

наплавки, без покрытия, с защитными кальций-фосфатным и композиционным покрытиями. Установлено, что композиционные слои, получаемые с использованием УПТФЭ на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала и характеризуются высокой адгезионной прочностью.

В шестой главе впервые изучены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии в растворе 0,5 М NaCl сварного соединения сплава алюминия 1579, применяемого в самолётостроении. Установлены причины и особенности развития процесса коррозии по границе сварного шва, а также взаимосвязь состава сварного соединения с локальной электрохимической активностью. Изучены структурные особенности сварного соединения, обеспечивающие высокую электрохимическую активность и большую микротвёрдость зоны термического влияния по сравнению с основным металлом и зоной плавления. Разработан способ формирования защитного покрытия на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности сварного шва.

Результаты, полученные А.С. Гнеденковым несомненно являются оригинальными, **представляют существенный вклад в физикохимию метода плазменного электролитического оксидирования и явлений электрохимической коррозии применительно к металлическим сплавам Mg и Al.** Этот вывод подтверждают формальные наукометрические показатели публикаций автора по теме диссертации. Поиск по ключевым словам «plasma electrolytic oxidation» в базе данных SciFinder (Chemical American Society, CAS) даёт 1489 публикации, из которых 348 работ посвящено Mg-сплавам, а системам Mg - Al – 57 (менее 2% от общего числа публикаций по теме); 4 из 57 найденных в SciFinder статьи принадлежат диссертанту.

Полученные диссертантом **научные результаты апробированы** на ряде представительных конференций и форумов в виде устных докладов, опубликованы в 25 статьях, входящих в перечень ВАК, 12 материалах

конференций, индексируемых WoS и/или Scopus, защищены 3 патентами Российской Федерации. Публикации полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Весьма существенными **положительными качествами диссертации** являются: - прослеживаемое по всей работе единство поставленной **научной цели и достигаемых автором практических результатов** от её реализации; - установленный на основе экспериментальных исследований **механизм зарождения и развития электрохимической коррозии** сплавов магния, алюминия, состоящий в формировании микро-гальванических пар на поверхности сплава. Следствием этого стали положительные результаты разработки мер предотвращения электрохимической коррозии сплавов путём нанесения защитных ПЭО-покрытий из неорганических и ультрадисперсных фторорганических соединений, разработка самопроизвольно залечивающихся покрытий на основе ингибитора 8-оксихинолина.

Недостатком работы, на мой взгляд является отсутствие наблюдений изменения локального химического состава, валентности атомов и электронного строения поверхности исследуемых сплавов прямыми методами, такими, например, как метод электронной спектроскопии химической связи (EXAFS). Это позволило бы установить соответствие между изменением распределения локального потенциала по поверхности сплавов магния, алюминия после выдержки в коррозионных растворах по данным методов сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET), и валентным состоянием атомов на поверхности сплава. Следует признать, что подобные методы относятся к «разрушающим» методам исследования и не применяются ни в одной из найденных нами в SciFinder публикаций по теме «plasma electrolytic oxidation».

Диссертация написана хорошим литературным языком и не содержит опечаток. Возражения по интерпретации экспериментальных результатов отсутствуют. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Замечания по работе:

-Проверку реализации возможностей резорбции имплантатов, включая магниевые имплантаты с биологически активными покрытиями рекомендуют в хирургическую практику после *in vivo* испытания.

Вопросы:

- в работах [напр., Bioresorbable Mg-based metastable nano-alloys for orthopedic fixation devices Quick View Other Sources/ By Yan, Lamei; Zhang, Meiling; Wang, Mihang; Guo, Yuhui; Zhang, Xiangquan; Xi, Junhua; Yuan, Youwei; Mirzasadeghi, Alireza // Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2020), 20(3), 1504-1510] описано получение материалов с высокими механическими свойствами, биосовместимостью и резорбцией на основе порошков сплавов $Mg_{1.5}Ca_xSr$. Для этого применяют методы селективного лазерного плавления порошков с последующим изостатическим прессованием. Возможна ли обработка подобных магниевых сплавов методами плазменного электролитического оксидирования? Каковы границы применимости метода ПЭО?

- На рис.5.45 диссертации и рис.16 автореферата приведены изотермы выделения водорода и изменения скорости коррозии магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными покрытиями. Если эти эксперименты проводили на свету, учитывал ли диссертант возможные процессы фотокаталитического и электро-фотокаталитического восстановления воды на поверхности защитной плёнки сплава, содержащей по данным автора (рис.5.10, 5.11, стр. 199 диссертации) фотоактивные оксиды и фосфаты магния, марганца, церия, возможно их твёрдые растворы?

Предложенные замечания и вопросы к диссертационной работе не снижают моей высокой общей оценки её научного уровня и полученных результатов.

Заключение.

Диссертационная работа Гнеденкова А.С. на тему «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной

коррозии магниевых и алюминиевых сплавов» представляет собой актуальную законченную научно-квалификационную работу и соответствует всем требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. В диссертации представлен перспективный подход к существенному повышению защитных свойств антикоррозионных поверхностных слоёв на материалах Mg-, Al-сплавов, используемых в авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике и регенеративной хирургии.

Работа отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, соответствует пункту 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и пункту 11 «Физико-химические основы химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а Гнеденков Андрей Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Отзыв заслушан на семинаре лаборатории Физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН, протокол №1 от 12 января 2021 года

Официальный оппонент
доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – Физическая химия), заместитель директора ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник

Евгений Валентинович
Поляков

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91.

Телефон: +7 (343) 374-48-14.

E-mail: polyakov@ihim.uran.ru.

Подпись Полякова Е.В. заверяю. 

Е.А. Богданова

учёный секретарь института, 