

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Гнеденкова Андрея Сергеевича «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.

Магниевые и алюминиевые сплавы обладают рядом характеристик, делающих их перспективными материалами для различных отраслей, от авиакосмической промышленности до медицины. Однако высокая коррозионная активность ограничивает их практическое применение. Понимание механизмов коррозии, взаимосвязи между морфологической структурой и коррозионной активностью материалов в различных агрессивных средах является ключом к разработке совершенных защитных покрытий и, как следствие, расширению возможностей внедрения новых материалов.

С другой стороны, изучение коррозии магниевых сплавов имеет особую важность не только с целью защиты конструкционных материалов, но и наоборот, для их контролируемого разрушения. Это особенно важно в медицине при создании временных биорезорбируемых имплантатов с определенной (заданной) скоростью растворения. Учитывая сложный состав среды человеческого организма, всестороннее понимание процессов коррозии в данном случае сложно переоценить.

Несмотря на то, что изучение процессов коррозии и разработка способов защиты от неё ведется давно во многих отечественных и зарубежных научных группах, проблема далека от решения. В представленной диссертационной работе развивается подход к изучению процессов коррозии локальными сканирующими методами (сканирующего вибрирующего электрода SVET и сканирующего ионоселективного электрода SIET). Такой подход позволяет установить взаимосвязь между неоднородностью материала и его электрохимическими свойствами на микроуровне. В сочетании с традиционными интегральными методами исследований, этот подход позволил в данной работе создать полномасштабную непротиворечивую картину коррозионных процессов магниевых и алюминиевых сплавов. Таким образом, актуальность диссертационной работы Гнеденкова А. С. и решаемых в ней проблем и задач не вызывает сомнений. Полученные в ней новые знания и разработанные технологии лежат в русле Стратегии научно-технического

развития Российской Федерации в плане развития технологий новых материалов, а также частично для перехода к персонализированной медицине.

Работа состоит из введения, шести глав и заключения, содержит 352 страницы текста, 185 рисунков, 28 таблиц и список цитированной литературы из 530 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, формулируется цель и задачи работы, изложены основные защищаемые положения, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации. Представлены сведения об апробации результатов работы и основных публикациях автора.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме диссертации. Обзор достаточно обширный и многосторонний; диссертант хорошо знаком с мировой и отечественной литературой и критически оценивает современное состояние дел в своей области. Сделанный на основе анализа литературы вывод о недостаточной изученности механизмов локальных физико-химических процессов коррозии сплавов магния и алюминия представляется обоснованным и убедительным.

Вторая глава является методической и посвящена описанию способов подготовки материалов и формированию базовых и композиционных покрытий на их поверхности. Также в главе приведен детальный обзор экспериментальных методов исследований структуры, морфологии, электрохимических и механических свойств и т.п.

Результаты исследований и их обсуждения занимают четыре следующие главы.

В третьей главе автор рассматривает экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов некоторых конструкционных магниевых сплавов – МА8 и ВМД10, как без покрытия, так и с защитным ПЭО-слоем. Показано, что гетерогенный характер коррозионного процесса обусловлен неравномерным распределением легирующих добавок и интерметаллидных фаз. Как следствие, наблюдается гетерогенная коррозионная активность, более высокая в случае сплавов ВМД10. Установлено, что причиной является формирование микрогальванопар на поверхности материала. С помощью сканирующих электрохимических методов детально представлен характер распределения и миграции катодных и анодных зон по поверхности.

Значительная часть главы посвящена коррозионной активности и механическим свойствам сплавов, защищенных покрытием, сформированным методом ПЭО. Показано, что защитное покрытие повышает коррозионную устойчивость. На первый взгляд это представляется достаточно тривиальным выводом, однако применение сканирующих методов позволило получить новую информацию о кинетике процесса. Кроме того, в работе предложен способ ещё более существенного снижения скорости деградации

сплавов магния методом импрегнации пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом.

В четвертой главе диссертантом предложен новый способ формирования самозалечивающегося антикоррозионного покрытия. В основе метода лежит создание ПЭО покрытия, в порах которого размещается ингибитор коррозии. Различными электрохимическими методами исследований показано улучшение защитных свойств таких покрытий. Динамика развития коррозионного процесса была досконально изучена локальными сканирующими методами в области искусственно созданного дефекта. На основе полученных данных предложены модели процессов, происходящих при повреждении покрытия, а также механизма работы активной защиты сплава магния.

С целью дальнейшего повышения коррозионных характеристик самозалечивающегося покрытия, автором была предложена дополнительная модификация поверхности, включающая в себя формирование полимерного слоя. На основании результатов многочисленных тщательных измерений электрохимических параметров образцов с различными покрытиями было установлено, что дополнительная обработка покрытия предотвращает самопроизвольный выход ингибитора, что увеличивает его эффективное действие до 99%.

В пятой главе рассматриваются результаты масштабного исследования процессов коррозии магния и его сплавов в среде, которая по составу веществ соответствует белковому составу культивируемых клеток человека. Данная работа мотивирована необходимостью получения научных данных о процессах биодegradации таких сплавов. Конечной целью ставится установление возможности их использования в хирургии в качестве биорезорбируемых имплантатов. Комбинируя традиционные и локальные сканирующие электрохимические методы, автор детально исследовал коррозионную активность и электрохимическое поведение сплава МА8 в биологической среде МЕМ. На каждом этапе проводилось сравнение с раствором NaCl. Анализ данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния позволил установить состав и морфологию коррозионной пленки. В частности, показана двуслойная структура пленки с внешним калий-фосфатным слоем и внутренним подслоем, содержащим $MgO/Mg(OH)_2$. В качестве обобщения, предложен возможный механизм коррозии сплава магния в среде МЕМ, включающий в себя три стадии развития. Для контроля скорости биодegradации магниевых имплантов, в работе предложено использовать ПЭО покрытия, в том числе полимерсодержащие. Эксперименты показали, что такая модификация поверхности Mg сплавов не только снижает их

электрохимическую активность, но и увеличивает скорость роста костной ткани за счет присутствия в составе покрытия гидроксипатита.

В заключающем разделе главы обсуждаются результаты исследований коррозионной активности образцов магния, формируемого по аддитивной технологии (методом лазерной порошковой наплавки), в том числе с композиционным покрытием. Установлен механизм коррозии таких образцов в сравнении со стандартными (чистый магний холодной прокатки) и сделан вывод о перспективности их применения в медицине в качестве персонализированных имплантов.

Шестая глава диссертации посвящена исследованиям гетерогенности и коррозионной активности алюминиевых сплавов 1579 (Al-Mg-Sc), которые широко применяются в авиационной промышленности. Основное внимание автора сосредоточено на сварном соединении. Экспериментальное изучение механизмов коррозии сварного шва локальными сканирующими методами выполнено впервые. Автор рассматривает специфику распространения коррозии по границе шва во взаимосвязи с микроструктурой и поведением легирующих примесей. Обнаружено, что наиболее уязвимой для коррозии областью является зона термического влияния шва из-за наличия микродефектов в материале. Кроме того, показано интенсивное растворение магния, присутствующего в качестве легирующего элемента в сплаве 1579 в большом количестве. Данный эффект увеличивает коррозионную активность сплава в агрессивной среде по сравнению со сплавом Al, не содержащим магний. По результатам экспериментов сделан вывод о необходимости формирования покрытий для защиты сварного соединения, и вторая часть главы посвящена исследованиям шва с защитным покрытием. Покрытие, как и в предыдущих главах, формировали методом ПЭО, а также модифицировали ПЭО слой нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена. Показаны высокие антикоррозионные свойства таких покрытий.

К числу наиболее интересных результатов, полученных в данной главе, следует отнести изучение влияния особенностей микроструктуры сварного соединения на локальную электрохимическую активность. Установлено, что более высокая электрохимическая активность зоны термического влияния шва обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна железосодержащих вторичных фаз, которые наряду с анодными фазами Mg_2Si и Mg_2Al_3 инициируют микрогальваническую коррозию за счет различных значений потенциала коррозии.

К достоинствам данной диссертационной работы можно отнести огромное количество задействованных экспериментальных методов исследования. Сочетание

локальных сканирующих электрохимических методов с традиционными интегральными методами исследований позволило создать всестороннюю научную картину процессов коррозии магниевых и алюминиевых сплавов на микроскопическом уровне. Разработанные защитные покрытия, в том числе с функцией самовосстановления, обладающие высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах, несомненно, найдут практическое применение в различных областях, в том числе медицине, авиационной промышленности, и т.п. Всё вышесказанное определяет научную и практическую значимость работы.

Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие представлений о механизмах коррозии и способов защиты от неё. Представленный выбор объектов исследований из широкого спектра материалов (включая полученные по современным аддитивным технологиям, сварные соединения и т.п.), защитных покрытий и коррозионно-активных сред позволяет рассматривать полученные результаты как обобщающие и квалифицировать работу как научное достижение.

Достоверность полученных научных результатов несомненна и обеспечивается комплексным применением современных взаимодополняющих методов анализа, корректным применением статистических методов обработки результатов, воспроизводимостью результатов и применением аттестованного оборудования. Обоснованность сделанных в работе научных положений и выводов не вызывает сомнений. Интерпретация результатов хорошо согласуется с работами других исследовательских групп.

Новизна результатов и их научная значимость подтверждена публикациями диссертанта. По теме исследований опубликовано 40 работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, в том числе 25 статей, 12 материалов конференций и 3 патента на изобретения.

Автореферат полностью и точно отражает содержание диссертации.

Несмотря на общее положительное впечатление, к работе имеются несколько **вопросов и замечаний**.

1. В главе, посвященной коррозионной активности магниевых сплавов (Гл. 3), высказывается утверждение, что более высокое сопротивление процессу коррозии сплава МА8 по сравнению с ВМД10 обеспечивается меньшим количеством вторичных интерметаллидных фаз, что связано с концентрацией и распределением легирующих

примесей. В этой связи было бы интересно сравнить образцы разных производителей, с разной концентрацией примесей, подвергнутых разной механической обработке и т.п.

2. При исследовании взаимосвязи свойств со структурой, представляется уместным приводить прямые данные по структуре образцов, т.е. структурными методами (сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, т.п.) непосредственно сравнить концентрацию и распределение вторичных фаз в МА8 и ВМД10 сплавах.

3. Процессы, происходящие при повреждении покрытия с функциями самовосстановления, были изучены сканирующими электрохимическими методами локально в районе искусственного дефекта (Гл. 4). В дальнейшей работе эти покрытия были улучшены дополнительной обработкой полимером для предотвращения самопроизвольного выхода ингибитора коррозии. Для таких улучшенных покрытий локальные исследования с созданием искусственных дефектов не проводились.

4. Коррозионная среда МЕМ (среда для культивирования клеток млекопитающих) имеет достаточно сложный состав, включая аминокислоты, витамины и неорганические соли. Мне кажется, что исследования влияния отдельных компонентов среды (хотя бы основных, имеющих высокую концентрацию) на процессы коррозии сплавов позволило бы более детально описать физико-химические процессы.

5. При окислении в МЕМ в границе раздела зафиксирован церий (стр. 199). Непонятно, почему при этом автор игнорирует Мп, которого в сплаве МА8 больше на порядок.

6. На ЭДС спектрах (рис. 5.11) присутствует достаточно интенсивный пик на ~5,4 кэВ. В работе не указано, чему он соответствует.

7. Коррозионная пленка на сплаве МА8 после выдержки в МЕМ неоднородна по составу (гл. 5.1) и представляет собой двуслойную структуру. Однако исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния проводили не на поперечном срезе, как методом СЭМ-ЭДС, а только на поверхности.

8. Образцы, сформированные с применением аддитивных технологий, изучались с целью применения их в персонализированной медицине. Однако исследования их коррозионной активности в физиологических растворах, имитирующих среду человека (например, МЕМ) не проводились.

9. Недостаточно мотивированным, на мой взгляд, выглядит выбор ПЭО покрытия для защиты сварного шва авиационного сплава Al. Такое покрытие обладает высокой пористостью (см. Рис. 6.43 на стр. 306) с необходимостью эти поры дополнительно запечатывать полимером. В случае хирургических имплантатов (Гл. 5), сильной стороной

ПЭО покрытия называется его биоактивность. На сплавах магния, в поры покрытия вводят ингибитор коррозии для создания самовосстанавливающегося покрытия (Гл. 4). Однако ничего из этого не применимо к рассмотренному в Гл.6 сплаву Al-Mg-Sc.

Хочу отметить, что указанные выше недостатки не являются принципиальными и не снижают ценность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов.

Заключение

Диссертация Гнеденкова А. С. «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук (пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г.), а её автор, Гнеденков Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Грузнев Дмитрий Вячеславович

доктор физико-математических наук

(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния),

главный научный сотрудник лаборатории «Технологии полупроводников и диэлектриков»,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д. 5.

Тел. +7 (423) 231 04 39

Факс +7 (423) 231 04 52

E-mail: gruznev@iacp.dvo.ru

18 января 2021 г.

Грузнев Д.В.

Полпись Грузнева Д.В. заверяю
Зам. директора ИАПУ ДВО РАН
Член-корр. РАН

Саранин А.А.