

# МИНОБРНАУКИ РОССИИ

## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

---

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Зам. директора  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
доктор технических наук

А.А. Вошкин

«15» декабря 2020 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

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

Современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от коррозионного разрушения является разработка способов создания гибридных покрытий с комплексом различных функциональных свойств. Такие антикоррозионные покрытия могут быть супергидрофобными, противозносными, биоактивными, или обладать свойствами самозалечивания при использовании в агрессивной среде. С целью создания защитных слоёв на поверхности конструкционных и функциональных материалов на основе сплавов магния и алюминия необходимо идентифицировать механизм и закономерности их деградации. Это становится возможным с использованием современных сканирующих локальных электрохимических методов исследования, позволяющих на мезо- и микроуровне изучить электрохимические процессы, связанные с диффузией ионов в поверхностных слоях материала. Полученная информация дает возможность модифицировать поверхность материала с учетом особенностей его разрушения, влияния микроструктуры и сферы его дальнейшего применения.

Диссертация А.С. Гнеденкова «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов» направлена на развитие нового научного направления по установлению и совершенствованию эксплуатационных характеристик конструкционных материалов для различных отраслей промышленности и медицины. Особое внимание в диссертации уделено изучению закономерностей и механизма гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавах, установлению взаимосвязи микроструктуры материала с его локальной коррозионной активностью, определению физико-химических закономерностей протекания электрохимических процессов металлов и сплавов в различных средах. Ключевым аспектом данной работы является разработка способов создания «умных» самозалечивающихся ингибитор- и полимерсодержащих покрытий, биоактивных антикоррозионных слоев на базе всестороннего изучения коррозионных характеристик материала. Исследования в этой области являются приоритетными в нашей стране и за рубежом. Однако исследований коррозии сплавов алюминия и магния, проводимых с использованием локальных сканирующих электрохимических методов, как и полученных практически значимых результатов, на сегодняшний день крайне мало.

**Научная значимость** исследования заключается в том, что экспериментальные результаты, представленные в диссертации, развивают теоретические основы механизма коррозионной деградации материала на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах во взаимосвязи с гетерогенностью материала по составу, строению и морфологии, обуславливающих протекание локальных электрохимических процессов на поверхности сплавов магния и сплавов алюминия.

**Практическое значение** работы состоит в том, что результаты исследования по установлению взаимосвязи между гетерогенностью материала на микро- и мезоуровне и локальной коррозионной активностью позволили разработать способы формирования покрытий на магниевых и алюминиевых сплавах с уровнем защитных свойств, необходимым для их практической реализации в различных областях: авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике, имплантационной хирургии. Благодаря исследованиям, проведенным с использованием локальных электрохимических методов, были определены режимы и способы нанесения покрытий, обеспечивающих контролируемый уровень антикоррозионной защиты металлов и сплавов.

Учитывая направленность данной работы на решение задачи в рамках Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, а именно получение научных и научно-технических результатов, относящиеся к разработке новых материалов, перспективных для применения в различных отраслях промышленности, практическая

значимость данной работы не вызывает сомнений. Формируемые гибридные покрытия на сплавах магния и алюминия позволят повысить эффективность использования обрабатываемых материалов.

**Достоверность** результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, комплексным подходом к анализу и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных экспериментов. Использованные в работе теоретические представления и подходы обоснованы, их адекватность экспериментально подтверждена.

**Структурно** диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, списка сокращений и обозначений. Диссертация изложена на 352 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 185 рисунков. Список литературы включает 530 наименований.

**Во введении** обусловлена актуальность и степень разработанности темы исследований, даны формулировки цели и задач диссертации, отражена научная новизна, а также объяснена теоретическая и практическая значимость, представлены методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных, в которых освещены результаты исследований особенностей процесса коррозии конструкционных материалов на основе магния и алюминия и представлены методы их антикоррозионной защиты. Особое внимание уделено перспективности использования новейших локальных сканирующих электрохимических методов, а именно методов сканирующего вибрирующего зонда и сканирующего ионоселективного электрода, для идентификации и исследования электрохимических, в частности коррозионных, процессов на мезо- и микроуровне. В конце главы автор указывает на целесообразность всестороннего изучения механизма и закономерностей протекания локальных электрохимических процессов на гетерогенных по составу и морфологии системах, какими являются магниевые и алюминиевые сплавы, с целью направленного формирования новых гибридных композиционных покрытий путем импрегнирования полимера или ингибитора коррозии в поверхностную пористую часть слоя, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО).

**Во второй главе** представлены характеристики и развернутое описание используемых в данной работе материалов, методов исследования, научного оборудования, а также способов формирования на поверхности сплавов магния (включая образец, изготовленный по аддитивной технологии) и алюминия (включая сварные соединения)

покрытий, в частности базового, композиционного ингибитор- и/или полимерсодержащего покрытий.

**В третьей главе** представлены и обобщены экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов на магниевых сплавах МА8 и ВМД10. Специфика результатов данного исследования заключается в установлении кинетики, закономерностей и механизма процесса коррозии, протекающего на поверхности магниевых сплавов, локальными сканирующими электрохимическими методами в сочетании с традиционными методами оценки поведения материала в агрессивной среде. Установлено, что процесс коррозионной деградации сплавов магния в хлоридсодержащей среде является гетерогенным и напрямую зависит от неоднородности состава и структуры сплава. Ключевым фактором инициации и интенсификации коррозионной активности упомянутых сплавов магния является формирование микрогальванопар на поверхности материала. Установлено, что обработка ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) покрытий, полученных методом ПЭО, значительно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя сплавов магния. Это существенно уменьшает вероятность повреждения защитного покрытия вследствие коррозионного и механического воздействия при эксплуатации материала.

**В четвертой главе** предложен оригинальный способ формирования на сплавах магния композиционных покрытий, проявляющих свойства самозалечивания; установлены, изучены и детально описаны их электрохимические и защитные свойства. Анализ экспериментальных данных, полученных с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, потенциодинамической поляризации и измерения скорости коррозии по объему выделившегося водорода, позволяет сделать вывод, что импрегнация первоначально сформированного ПЭО-слоя 8-оксихинолином, ингибирующим коррозионный процесс, позволяет создавать покрытие, обладающее высокими антикоррозионными характеристиками в агрессивных средах. Локальными электрохимическими методами установлено, что ингибитор улучшает защитные свойства покрытия и обеспечивает восстановление его функций при повреждении в процессе эксплуатации в коррозионно-активной среде. Таким образом, диссертантом разработан уникальный способ создания композиционных покрытий нового поколения с функцией активной коррозионной защиты магниевых сплавов.

**Пятая глава** посвящена установлению механизма деградации магния и его сплавов в физиологических растворах. Локальными сканирующими и традиционными электрохимическими методами проведены сравнительные исследования коррозии сплава магния МА8 в растворе хлорида натрия и среде для культивирования клеток (MEM),

Установлено, что кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образуемыми на поверхности магниевое сплава в среде MEM. Для обеспечения контролируемой биорезорбции магниевое сплава были разработаны способы снижения электрохимической активности материала. Экспериментальные результаты показали, что ПЭО-обработка выполняет двуединую функцию: снижает электрохимическую активность магниевое сплава и обеспечивает биоактивность поверхности материала за счет присутствия НА в составе покрытия. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия, заключающаяся в запечатывании пор УПТФЭ, позволяет регулировать скорость деградации образца. Электрофоретическое осаждение политетрафторэтилена не изолирует магниевый сплав с покрытием полностью, не делает его биоинертным, а создает ограниченный контакт среды с материалом для обеспечения биоактивности имплантата и необходимой скорости его резорбции. Модифицированный слой на поверхности биорезорбируемого материала защищает временный имплантат в течение периода, необходимого для заживления травмы. Диссертантом представлены результаты исследований особенностей формирования образца магния по аддитивной технологии – методом лазерной порошковой наплавки (direct laser deposition, DLD), а также результаты изучения процесса модификации его поверхности. Разработаны методы повышения коррозионной стойкости образца магния с целью его применения в персонализированной медицине в качестве биодеградируемого имплантата.

**В шестой главе** исследованы коррозионные свойства и микроструктура сварного соединения деформируемого сплава алюминия 1579 (система Al–Mg–Sc). В первом разделе главы установлены и изучены особенности развития локальной коррозии сварного соединения сплава в 0.5 М растворе NaCl. Показано, что граница сварного шва является областью, где инициируется процесс коррозии. Во втором разделе разработан способ защиты материала от коррозионного разрушения с использованием метода ПЭО и импрегнацией пор УПТФЭ. Традиционными электрохимическими методами установлен высокий уровень защиты алюминиевого сплава, обеспечиваемый сформированными композиционными покрытиями. С помощью локальных методов установлено, что однократная обработка УПТФЭ обеспечивает значительное улучшение защитных свойств ПЭО-слоя. В третьем разделе установлен механизм коррозии сварного соединения, определена роль интерметаллических фаз в процессе коррозии алюминиевого сплава. Установлено, что зона термического влияния более чувствительна к локальной коррозии по сравнению с зоной плавления и основным металлом. Выявлены причины интенсивной межкристаллитной коррозии в зоне термического влияния, обусловленные высокой концентрацией вторичных фаз (MnFe)Al<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Установлено влияние данных фаз на микротвердость

материала в пределах сварного соединения. Результаты прецизионных исследований локальными сканирующими методами подтвердили вывод, что ПЭО-метод позволяет защитить сварное соединение, снижая электрохимическую активность материала и препятствуя его коррозионному разрушению.

### **Научная новизна**

Научная новизна исследования заключается в том, что разработаны научные основы модификации поверхности материалов на основе детального изучения их коррозионных свойств для последующего использования в различных отраслях промышленности и медицины. Впервые с использованием локальных сканирующих электрохимических методов изучен механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов МА8 и ВМД10 в различных средах на микроуровне. Разработан способ формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления при его повреждении. Впервые установлены электрохимическая активность магниевого сплава МА8 и различные тенденции прохождения процесса коррозии на его поверхности в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83 % растворе NaCl. Установлены особенности формирования, гетерогенность по составу, морфология поверхностной пленки на магниевом сплаве, а также специфика деградации материала в различных средах. Разработан способ формирования биоактивного композиционного покрытия на сплаве МА8 методом ПЭО и последующим электрофоретическим осаждением ультрадисперсного политетрафторэтилена. Доказано, что сформированное покрытие снижает скорость коррозии обрабатываемого сплава и обеспечивает биоактивность из-за присутствия в его составе гидроксиапатита. Установлена взаимосвязь между структурой, составом и электрохимическими, механическими свойствами образцов магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки, без покрытий и с защитными покрытиями. Впервые установлены коррозионное поведение, стадийность, закономерности и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl; причины и особенности развития процесса коррозии в зоне сварного шва. Разработаны способы формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава 1579 для снижения электрохимической активности зоны сварного шва. Определены эффективность антикоррозионной защиты и изменение электрохимических параметров материала на микро- и мезоуровне при формировании базового и модифицированного полимером ПЭО-покрытия.

### **Замечания к работе**

1. Исследование механизма коррозии биodeградируемого магниевого сплава МА8 *in vitro* проводилось только в физрастворе (0,83 % раствор NaCl) и в среде для

культивирования клеток (МЕМ). Существует различные коррозионные растворы, моделирующие среду тела человека, например, раствор Хэнкса и среда SBF (simulated body fluid). Было бы интересно изучить деградацию материала в данных средах и сравнить с полученными в диссертационной работе экспериментальными результатами.

2. Импрегнация ПЭО-покрытия ингибитором коррозии, 8-оксихинолином, в концентрации 3 г/л проводилась из щелочного раствора. Использование органического растворителя позволило бы повысить концентрацию растворенного ингибитора и, вероятно, повысить эффективность и продолжительность эффекта самозалечивания.
3. В работе не обсуждается зависимость скорости коррозии исследованных алюминиевых и магниевых сплавов от кристаллографической ориентации зерен на их поверхности. Использование локального метода дифракции отраженных электронов могло позволить получить ценную дополнительную информацию о характере протекания коррозионных процессов, а в ряде случаев надежно идентифицировать фазовый состав продуктов коррозии.
4. Сплавы на основе магния являются перспективными для создания имплантов, однако высокая скорость их коррозии является существенным фактором, ограничивающим их практическое применение. В ходе коррозии в организм человека могут поступать соединения металлов, входящих в состав таких сплавов, и обладающих собственной токсичностью (в частности, марганец, входящий в состав исследованного в работе сплава МА8). Известно, что соединения марганца являются нейротоксичными, однако в работе практически не обсуждается проблема токсичности сплава МА8, в первую очередь по отношению к нервным клеткам. Единственная упомянутая работа по данному вопросу (ссылка 487) описывает результаты клеточного эксперимента продолжительностью 30 мин и не позволяет оценить безопасность использования данного сплава в имплантационной хирургии.

Указанные замечания не являются принципиальными, носят рекомендательный характер и не снижают высокой научной ценности работы.

#### **Заключение**

Диссертационная работа А.С. Гнеденкова «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов» является законченным, цельным научным исследованием, выполненном на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертация написана логично, хорошим

литературным языком и содержит всю необходимую информацию для понимания смысла работы и оценки её значимости. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, опубликованы в 25 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 12 материалах международных конференций, входящих в базы данных WoS/Scopus, 3 патентах РФ на изобретение, что отвечает требованиям, установленным для докторских диссертаций.

Экспериментальные результаты представляют интерес для специалистов в области физической химии, электрохимии, защиты материалов от коррозии, и могут быть рекомендованы к использованию в организациях и научных центрах, занимающихся оценкой коррозионных свойств, разработкой, модификацией и внедрением методов защиты конструкционных и функциональных металлов и сплавов, таких как ВИАМ, ИМЕТ РАН, НИТУ МИСИС, ИФХЭ РАН, ЦНИИ КМ «Прометей» (НИЦ «Курчатовский Институт»), ИОНХ РАН.

Материалы диссертации могут быть использованы для учебных курсов, связанных с изучением физико-химических основ коррозии магниевых и алюминиевых сплавов, а также материалов на их основе, с методами создания защитных покрытий на их поверхности, в таких высших учебных заведениях, как МГУ им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах, химический факультет), ИМСЭН–ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева (кафедры наноматериалов и нанотехнологий), НИЯУ МИФИ (кафедра физических проблем материаловедения), НИТУ МИСИС (кафедра защиты металлов и технологии поверхности), ДВФУ (школа естественных наук).

Диссертационная работа Андрея Сергеевича Гнеденкова выполнена в рамках перспективного научного направления, ориентированного на разработку высокоэффективных способов защиты функциональных и конструкционных материалов с использованием новейших электрохимических локальных методов исследования. Результаты исследований, проведенных диссертантом, имеют важное фундаментальное и научно-практическое значение, так как в целом позволяют создать материалы нового поколения, перспективные для применения в различных отраслях промышленности, и таким образом, способствуют реализации положений Стратегии научно-технического развития Российской Федерации. Диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 г с изменениями от 21.04.2016 г № 335, а ее автор



Андрей Сергеевич Гнеденков заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Отзыв на диссертационную работу А.С. Гнеденкова был рассмотрен и одобрен на заседании Секции «Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов» Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук 15 декабря 2020 г. (Протокол № 85).

Главный научный сотрудник ИОНХ РАН,  
член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук,  
Иванов Владимир Константинович  
специальность 02.00.21 – химия твердого тела  
тел.: +7(495) 952-02-24  
e-mail: van@igic.ras.ru

Зав. лабораторией синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН  
кандидат химических наук,  
Баранчиков Александр Евгеньевич  
специальность 02.00.01 – неорганическая химия  
тел.: +7(495) 633-85-34  
e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Подпись руки Иванов ВК Баранчиков АЕ  
УДОСТОВЕРЯЮ \_\_\_\_\_  
Зав. протокольным  
отд. ИОНХ РАН \_\_\_\_\_