

Отзыв оппонента

на диссертационную работу Марченко Валерии Станиславовны на тему
«Многофункциональные ингибиторсодержащие покрытия на магнии и магниевых
сплавах: механизм деградации и активная защита от коррозии», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность. Диссертационная работа Марченко Валерии Станиславовны направлена на решение фундаментальной проблемы снижения скорости и интенсивности коррозии магния и его сплавов. Коррозия магния и сплавов с магнием ограничивает их более широкое промышленное и клиническое применение, которое необходимо в связи их высокими потребительскими качествами: низким удельным весом, высокой прочностью, биосовместимостью и склонностью к биорезорбции.

В работе представлен комплексный системный подход, направленный на всестороннее изучение физико-химических процессов на границе раздела «магниевый сплав — гибридное покрытие — модельная биологическая среда». Установление корреляций между составом, морфологией покрытий и электрохимическим поведением обрабатываемого материала представляет собой фундаментальную научную задачу.

Ключевым моментом диссертации является разработка эффективных методов поверхностной модификации, направленных не только на повышение коррозионной стойкости магниевых сплавов путём формирования гибридных ингибитор- и полимерсодержащих самозалечивающихся покрытий, но и на придание имплантату остеointегрирующих свойств за счёт особого химического состава защитного слоя, который обеспечит при деградации материала высвобождение ионов, участвующих в процессе минерализации костного матрикса.

Научное исследование Марченко В.С. вносит существенный вклад в развитие теории коррозионных процессов, расширяя представления о механизмах разрушения гетерогенных сплавов магния. В работе проведен детальный анализ коррозионной деградации материала на микро- и наномасштабных уровнях в разнообразных агрессивных средах. Диссертантом установлена зависимость между неоднородностью химического состава, микроструктуры и морфологии материалов и протеканием локальных электрохимических процессов на их поверхности. Проведенные исследования стали основой для создания высокоэффективных защитных покрытий, которые открывают возможности для широкого применения данных сплавов в различных областях промышленности и медицины.

Содержание диссертации изложено на 160 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 72 рисунка. Список литературы включает 190 наименований.

Структура диссертации является логичной и полностью соответствует поставленной цели и решаемым задачам. Во **введении** автор приводит развернутое и убедительное обоснование актуальности темы, четко формулируя существующие научно-практические проблемы в области применения биорезорбируемых магниевых сплавов. На основе критического анализа современной научной проблемы диссертантом аргументированно определены цель, задачи, новизна и положения, выносимые на защиту, что демонстрирует глубокое понимание предмета исследования.

Первая глава, представляющая собой аналитический литературный обзор, выполнена на высоком уровне. В ней систематизированы и глубоко проанализированы технологии изготовления и механизмы деградации сплавов системы магний-кальций, а также современных способов защиты материалов на основе магния, в частности,

посредством создания ингибиторсодержащих покрытий различными методами. Обзор не только констатирует известные факты, но и выявляет недостаточно изученные области, что служит основой для экспериментальных разработок соискателя.

Во второй главе («Экспериментальная часть») детально и методически грамотно описана исследовательская база работы. Заслуживает положительной оценки комплексный подход к подготовке и модификации поверхности образцов сплавов МА8 и Mg–0.8Ca. Особого внимания заслуживает разработанная автором методика формирования гибридных покрытий нового типа на базе кальций-фосфатных слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Безусловно, сильной стороной работы является применение всестороннего арсенала взаимодополняющих физико-химических методов анализа (СЭМ-ЭДС, РФЭС, РФА, АСМ и др.), а также сочетание традиционных (EIS, PDP) и передовых локальных (SVET, SIET) методов электрохимического анализа. Это свидетельствует о высоком уровне проведения эксперимента и обеспечивает достоверность получаемых данных.

В третьей главе представлены и всесторонне проанализированы результаты комплексного исследования электрохимического поведения и биodeградации сплава Mg–0.8Ca в модельных физиологических средах. Автором убедительно продемонстрирована эффективность разработанного ПЭО-покрытия, содержащего гидроксиапатит, для контроля скорости резорбции имплантата. Важным научным результатом является предложенная на основе экспериментальных данных модель механизма биodeградации, как исходного сплава, так и материала с защитным покрытием. Данная модель имеет существенное значение для прогнозирования поведения магниевых имплантатов *in vivo*.

В четвертой главе разработаны перспективные способы модификации поверхности сплавов MgMnCe и MgCa путем создания ингибитор- и полимерсодержащих покрытий. Проведенный комплексный анализ исследуемого материала совокупностью физико-химических методов позволил установить взаимосвязь между составом и свойствами новых защитных слоев, обработанных стеариновой кислотой, нитратом церия, поликапролактоном. Ключевым достижением является экспериментальное подтверждение механизма самозалечивания сформированных покрытий в ходе испытаний *in vitro*. Данный эффект обеспечивает снижение скорости коррозии, что критически важно для практического применения биорезорбируемых имплантатов.

Научная новизна и практическая значимость. Автором впервые, с применением передовых локальных сканирующих электрохимических методов (SVET, SIET), установлена взаимосвязь между микроструктурой сплава Mg–0.8Ca и кинетикой коррозии на наноуровне, а также определены механизмы электрохимических процессов, протекающих на поверхности материала с защитным гибридным покрытием в физиологических средах. Диссертантом впервые предложен инновационный подход к активной защите сплава от коррозии на основе функционализации ПЭО-покрытий выбранными ингибиторами и биорезорбируемым полимером, обеспечивающий эффект самозалечивания. В диссертационной работе представлена разработанная при участии соискателя оригинальная методика локального электрохимического тестирования, позволяющая в реальном времени определять интенсивность коррозии и фиксировать процесс самозалечивания на микроуровне.

Результаты, научные подходы и выводы диссертационного исследования прошли широкое обсуждение на ряде всероссийских и международных конференций. Апробация работы подтверждается обширным списком публикаций, включающим 33 работы в изданиях из перечня ВАК, из которых 14 статей размещены в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и/или Scopus. Диссертантом опубликовано две монографии (в соавторстве). Автореферат адекватно и в полном объеме отражает содержание диссертации.

По представленной диссертационной работе можно сделать **следующие замечания:**

1. В третьей главе диссертации, при описании структурных элементов эквивалентной электрической схемы, используемой для моделирования полученных импедансных спектров, отсутствует расшифровка аббревиатуры и физический смысл элемента *CPE*.

2. Актуальность диссертационной работы напрямую связана с применением сплавов в имплантационной хирургии. При этом, несмотря на глубокое исследование коррозионных и физико-химических свойств, не приведены данные по цитотоксичности сформированных покрытий.

3. Для дополнительного подтверждения реализации эффекта самозалечивания, целесообразно было бы дополнить электрохимические данные результатами прямого морфологического и химического анализа областей с дефектом *до* и *после* протекания процесса "залечивания".

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы.

Заключение: Диссертация В.С. Марченко «Многофункциональные ингибиторсодержащие покрытия на магнии и магниевых сплавах: механизм деградации и активная защита от коррозии» представляет собой целостное исследование, выполненное на актуальную тему, обладающее научной новизной и практической значимостью, которое соответствует критериям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, а ее автор, Марченко Валерия Станиславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости соответствует требованиям, установленным пп. 9-12, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи – установления взаимосвязи между составом, структурой и свойствами защитных слоёв на магниевых сплавах и их коррозией в агрессивных средах, что позволило разработать биосовместимые покрытия с контролируемой скоростью биodeградации для применения в медицине и промышленности.

Оппонент:

Ремпель Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04 Физическая химия),
директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения
Российской Академии наук,
Рабочий адрес: 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, стр. 101
Тел.: +7(922)6031145, e-mail: rempel.imet@mail.ru

24 ноября 2025 года / Ремпель Андрей Андреевич/

Подпись Ремпеля А.А. удостоверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ УРО РАН, к.х.н. Котенков Павел Валерьевич

