

На правах рукописи

**МАРЧЕНКО ВАЛЕРИЯ СТАНИСЛАВОВНА**

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА  
МАГНИИ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ: МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ  
И АКТИВНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
(ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор РАН  
**Гнеденков Андрей Сергеевич**, заведующий  
лабораторией электрохимических сканирующих и  
синхротронных методов исследования гетерогенных и  
гибридных материалов ИХ ДВО РАН

**Официальные оппоненты:** академик РАН,  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Ремпель Андрей Андреевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт металлургии имени академика Н.А.  
Ватолина Уральского отделения Российской Академии  
наук, директор

член-корреспондент РАН,  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Витрик Олег Борисович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт автоматизации и процессов управления  
ДВО РАН, заведующий лабораторией прецизионных  
оптических измерений

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСИС», г. Москва

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г. в «\_\_» часов на заседании  
диссертационного совета 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу:  
690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и  
на сайте ИХ ДВО РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Актуальность исследования обусловлена необходимостью всестороннего изучения физико-химических процессов, происходящих на магниевых сплавах, перспективных для использования в медицинской практике, и установления свойств биосовместимых гибридных покрытий, нанесенных на магниевые сплавы, с целью повышения их функциональности в имплантационной хирургии. Установление влияния состава, морфологии и свойств поверхностных гибридных слоев на электрохимическое поведение металла/сплава в средах, имитирующих биологические жидкости, позволит проводить направленный подбор материалов для биомедицины и прогнозировать их коррозионное поведение при имплантации. Выбор темы диссертации обусловлен необходимым на данном этапе поиском эффективных способов поверхностной обработки магния и его сплавов, направленных на достижение регулируемой скорости коррозии, биосовместимости имплантата и стимуляции остеогенеза на его поверхности. Повышение коррозионной стойкости таких композиционных материалов в физиологической среде не только расширит возможности их клинического использования, но и устранил потребность в повторном хирургическом вмешательстве благодаря полной биодеградации имплантата в ходе регенерации костной ткани.

### **Степень проработанности темы**

Анализ доступных нам научных публикаций свидетельствует об отсутствии работ по формированию на биорезорбируемых магниевых сплавах самовосстанавливающихся биосовместимых гетерооксидных покрытий комбинированного типа, сочетающих в своем составе полимерные материалы с ингибирующими добавками. Следует отметить, что на текущий момент не существует универсальных, надежных и эффективных методов снижения коррозионной деградации магниевых сплавов. Комплексный подход, предлагаемый в данном исследовании, представляется перспективным, поскольку разработка оптимального метода поверхностной модификации позволит осуществлять контролируемое растворение имплантационного материала и, следовательно, существенно расширить возможности его медицинского применения. Предлагаемый в работе способ функционализации поверхности магниевых сплавов направлен на минимизацию потенциального токсического воздействия после имплантации, а также способствует ускоренной регенерации костной ткани благодаря включению биоактивных компонентов в состав формируемого гибридного покрытия.

## **Цель работы**

Целью диссертации является установление и изучение взаимосвязи состава, структуры и физико-химических свойств защитных слоев, формируемых на поверхности сплавов магния, с особенностями развития коррозионных процессов в агрессивных средах различного состава, включая физиологические растворы, а также разработка биосовместимых smart-покрытий на поверхности магниевых сплавов, позволяющих повысить функциональность, эффективность и ресурс их использования в промышленности и медицине.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **научные задачи**:

1. установить влияние фазового состава, микроструктуры сплава и распределения потенциала по поверхности на особенности развития процесса коррозии биорезорбируемого магний-кальциевого сплава, изучить механизм и скорость коррозионной деградации сплава в биологических средах;
2. с применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов изучить влияние биосовместимых кальций-фосфатных ПЭО-покрытий на антикоррозионные свойства Mg–Ca сплава на мезо- и микроуровне, а также определить механизм антикоррозионной защиты сформированного слоя;
3. провести оценку эффективности ингибиторов коррозии и установить их совместимость с материалом подложки и пористой матрицей ПЭО-покрытия;
4. разработать оптимальные режимы загрузки пор базовых ПЭО-слоев ингибиторами коррозии, найти оптимальный способ запечатывания микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом с целью предотвращения преждевременного выхода защитного агента из пор покрытия, а также оценить эффективность введения полимерной компоненты для повышения уровня антикоррозионной защиты сформированного гибридного слоя;
5. установить влияние ингибиторов коррозии на механизм процесса самозалечивания сформированных гибридных smart-покрытий.

## **Научная новизна**

1. С использованием комплекса физико-химических методов (SVET, SIET) впервые установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой сплава Mg–0,8Ca и кинетикой развития коррозионного процесса на мезо- и микроуровне.
2. Установлены механизмы протекания электрохимических процессов на поверхности магниевого сплава в различных коррозионных средах, включая физиологические

растворы (0,9 масс.% раствор NaCl, среда для культивирования клеток млекопитающих minimum essential medium).

3. Впервые предложен способ улучшения защитных свойств магния и его сплавов, обеспечивающий активную защиту материала от коррозии, путем функционализации ПЭО-покрытий обработкой ингибитором коррозии и полимерным материалом в различных комбинациях.

4. Разработана новая методика проведения локальных электрохимических испытаний, позволяющая на микроуровне зафиксировать изменение коррозионной активности образца (активация процесса коррозии / пассивация образца), а также установить вклад ингибитора коррозии в процесс самозалечивания посредством мониторинга физико-химических параметров в заданной области гетерогенного пространства (предварительно искусственно созданного точечного поверхностного дефекта).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности влияния состава и микроструктуры сплава системы Mg–Ca, а также ионного состава среды для культивирования клеток млекопитающих minimum essential medium (MEM) на кинетику развития коррозионных процессов на мезо- и микроуровне *in vitro*.

2. Механизм антикоррозионной защиты биорезорбируемых кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплава Mg–0,8Ca, а также влияние ПЭО-слоя на изменение антикоррозионных барьерных свойств материала в среде MEM.

3. Способ формирования на базе кальций-фосфатного ПЭО-слоя на поверхности магния и его сплавов защитных ингибитор- и полимерсодержащих покрытий, включающих в свой состав стеарат-, церийсодержащие компоненты, поликапролактон и обладающих свойством самозалечивания при контакте материала с коррозионной средой различного состава.

4. Новая методика проведения локальных электрохимических испытаний, позволяющая определить на микроуровне механизм коррозионной деградации образцов с различными типами поверхностной обработки в различных агрессивных средах, включая физиологические растворы, имитирующие плазму крови человека.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

#### Теоретическая значимость:

На основании результатов исследований, проведенных в ходе выполнения работ по теме диссертации, были расширены теоретические представления о развитии коррозионных

процессов на поверхности функциональных биорезорбируемых сплавов магния; конкретизированы механизмы взаимодействия используемых в работе ингибиторов коррозии с материалом подложки в ходе процесса самозалечивания; установлен механизм реализации эффекта активной антикоррозионной защиты сформированных гибридных smart-покрытий, который расширяет теоретические представления о процессе самозалечивания композиционных структур.

#### Практическая значимость:

1. Установленная эффективность введения ингибиторов в состав полученных поверхностных слоев позволит обеспечить прогнозируемый процесс деградации магниевых сплавов *in vivo* за счет эффекта самозалечивания для последующего применения в медицинской практике.

2. Предложенная методика проведения локальных электрохимических испытаний позволит получать достоверные данные об изменении во времени параметров, отражающих коррозионную активность материала на микроуровне, для различных поверхностных слоев, включая гибридные ингибиторсодержащие самозалечивающиеся покрытия.

3. На основе установленного механизма коррозионной деградации материала разработаны научно обоснованные подходы создания антикоррозионных покрытий с регулируемым уровнем защитных свойств, для использования изделий в персонализированной медицине и различных сферах промышленности.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

В диссертационной работе использованы методы оценки химического состава, морфологии, микроструктуры поверхностных слоев магния и его сплавов, такие как оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), конфокальная Рамановская микроспектроскопия. Для изучения влияния электрохимической активности материала на микро- и мезоуровне, а также барьерных свойств функциональных покрытий использованы методы потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, методы гравиметрии и волюмометрии, метод сканирующего ионоселективного зонда, метод сканирующего вибрирующего электрода, атомно-силовая микроскопия сканирующим зондом Кельвина. В работе представлены новые способы формирования гибридных и композиционных покрытий на основе ПЭО-слоя, содержащих нетоксичные ингибиторы коррозии и биорезорбируемый

полимерный материал. Разработана новая методика проведения локальных электрохимических испытаний.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием сертифицированных измерительных приборов и утвержденных методик, применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования, соблюдением принципа комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных эксперимента, обсуждением полученных результатов на международных и всероссийских профильных конференциях и симпозиумах.

**Работа выполнена** в лаборатории электрохимических сканирующих и синхротронных методов исследования гетерогенных и гибридных материалов под руководством д.х.н., профессора РАН А.С. Гнеденкова.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных по теме исследования, подготовке образцов, проведении основной части экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных. Автор также участвовал в обсуждении и оформлении полученных результатов, написании статей и монографий, подготовке заявок на получение патентов, подготовке материалов конференций, выступлении с устными докладами. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН (РФА, РФЭС, конфокальная рамановская микроспектроскопия), а также в центре коллективного пользования Национального научного центра морской биологии имени А.В. Жирмунского (СЭМ-ЭДС анализ) и Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (АСМ сканирующим зондом Кельвина).

### **Связь работы с научными программами**

Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по темам: «Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного формирования металлоксидных гетероструктур как перспективных функциональных материалов во взаимосвязи с изучением их состава и свойств, а также процессов переноса заряда на фазовых границах раздела», FWFN-2022-0001, FWFN-2025-0001, № гос. регистрации 122041900005-8; «Разработка научных подходов в изучении коррозионной деградации перспективных конструкционных материалов при

использовании передовых локальных сканирующих электрохимических и синхротронных методов исследования для развития физико-химических основ направленного формирования многофункциональных гибридных покрытий нового поколения, усиления технологического суверенитета РФ и укрепления промышленного потенциала Дальневосточного региона», FWFN-2024-0001, № гос. регистрации 125012900981-2. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект № 19-73-00078 «Процесс биодegradации имплантационных материалов на основе магний-кальциевого сплава для персонализированной медицины: контроль (SVET, SIET), защита» (2019–2021 гг.); проект № 20-13-00130 «Ингибиторсодержащие биоактивные композиционные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» (2020–2024 гг.); проект № 21-73-10148 «Многофункциональные биодegradируемые покрытия нового поколения для контроля процессов резорбции материалов на основе магния: механизм самозалечивания, персонализированная медицина» (2021–2024 гг.); проект № 24-73-10008 «Дизайн и функциональные свойства биодegradируемых гибридных смарт-систем противовоспалительного действия для имплантационной хирургии» (2024 г. – н.в.).

### **Апробация работы**

Результаты экспериментов, полученные в ходе выполнения работ по теме диссертации, были представлены в устных докладах на следующих научных и научно-технических конференциях: 1st Corrosion and Materials Degradation Web conference, Switzerland (online) (2021); XII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, Владивосток (2021); 2nd Corrosion and Materials Degradation Web Conference, Switzerland (Online) (2022); The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2022); Конгресс по Регенеративной медицине, Москва (2022); Первая научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицине, Владивосток (2022); Будущее биомедицины: IV форум молодых ученых. Владивосток (2023); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Томск (2023); Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра, Москва (2024); X Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2024); XIII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, приуроченная к 300-летию юбилею Российской академии наук, Владивосток (2024); Химия и химическая технология в XXI веке: XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, Томск

(2024); XI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2025); XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2025); Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO NANOMAT), Владивосток (2025).

### **Публикации по теме диссертации**

По результатам проведенных исследований опубликованы 33 печатные работы, в том числе 2 монографии (в соавторстве), 14 статей в журналах из списка ВАК, 12 материалов конференций, 5 патентов РФ.

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях»), 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»).

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 160 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 72 рисунка. Список литературы включает 190 наименований.

### **Содержание работы**

**Во введении** представлено обоснование актуальности исследования, определены его цель и задачи. Проведен анализ степени разработанности научной темы, сформулированы проблемы в области применения магниевых сплавов, обоснован выбор цели и задач исследования. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор, в котором рассмотрены особенности изготовления и деградации биорезорбируемых сплавов системы Mg–Ca, а также новейшие подходы к формированию на магниевых сплавах антикоррозионных ингибиторсодержащих покрытий различного состава и назначения.

**Во второй главе** («Экспериментальная часть») представлены способы подготовки поверхности образцов сплава Mg–0,8Ca для дальнейшего изучения материала взаимонезависимыми физико-химическими методами. Представлены способы модификации

поверхности имплантационных материалов из магния и его сплавов на примере сплавов МА8 и Mg–0,8Ca путем формирования гибридных и композиционных покрытий нового типа на базе кальций-фосфатных слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Описаны методы и методики исследования состава, морфологии и свойств материалов без покрытия и с защитными слоями: СЭМ-ЭДС анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия (АСМ) сканирующим зондом Кельвина, конфокальная Рамановская микроспектроскопия. Представлены методики исследования коррозионных свойств образцов традиционными (электрохимическая импедансная спектроскопия, EIS; потенциодинамическая поляризация, PDP; гравиметрия; волюмометрия) и локальными сканирующими методами (метод сканирующего вибрирующего зонда, SVET; метод сканирующего ионоселективного электрода, SIET).

**В третьей главе** представлены результаты комплексного исследования электрохимического поведения и механизмов биодеградации сплава Mg–0,8Ca в физиологических средах. Проведена модификация поверхности сплава методом ПЭО с формированием гидроксиапатитсодержащего покрытия для контроля процесса биорезорбции имплантата. На основе результатов предложена модель биодеградации сплава без покрытия и с защитным ПЭО-слоем в различных средах.

#### ***Коррозионное поведение сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах***

В результате проведенного детального анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в хлоридсодержащих средах (среда для культивирования клеток млекопитающих – MEM, 0,9 масс.% и 0,3 масс.% растворы NaCl) установлено влияние среды, а также состава и микроструктуры материала на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне. Образование кальций-фосфатных соединений (включая  $Mg^{2+}$ - и  $CO_3^{2-}$ -замещенный гидроксиапатит) на поверхности материала в MEM обеспечивает низкий уровень pH среды вблизи поверхности образца (около 7,4–7,5), в отличие от высокого значения (~11), зафиксированного при выдержке магния и его сплавов в растворе NaCl. Установлена более низкая электрохимическая активность сплава Mg–0,8Ca в MEM по сравнению с соответствующими характеристиками материала в 0,3% и 0,9% растворах NaCl.

Совокупностью методов SVET/SIET и АСМ сканирующим зондом Кельвина доказано анодное поведение фазы  $Mg_2Ca$  относительно зерна магния, ускоряющее растворение сплава. Согласно распределению Вольта-потенциала по линии сканирования (АБ на рисунке 1), средние значения потенциала фазы  $Mg_2Ca$  изменяются примерно от –40 до –85 мВ, что ниже, чем потенциал  $\alpha$ -Mg (0–15 мВ).

Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg–0,8Ca в среде MEM и растворе NaCl. При выдержке образца в MEM происходит рост и последующая деградация (после 30 ч выдержки) слоя Mg(OH)<sub>2</sub> и Ca–P-соединений.

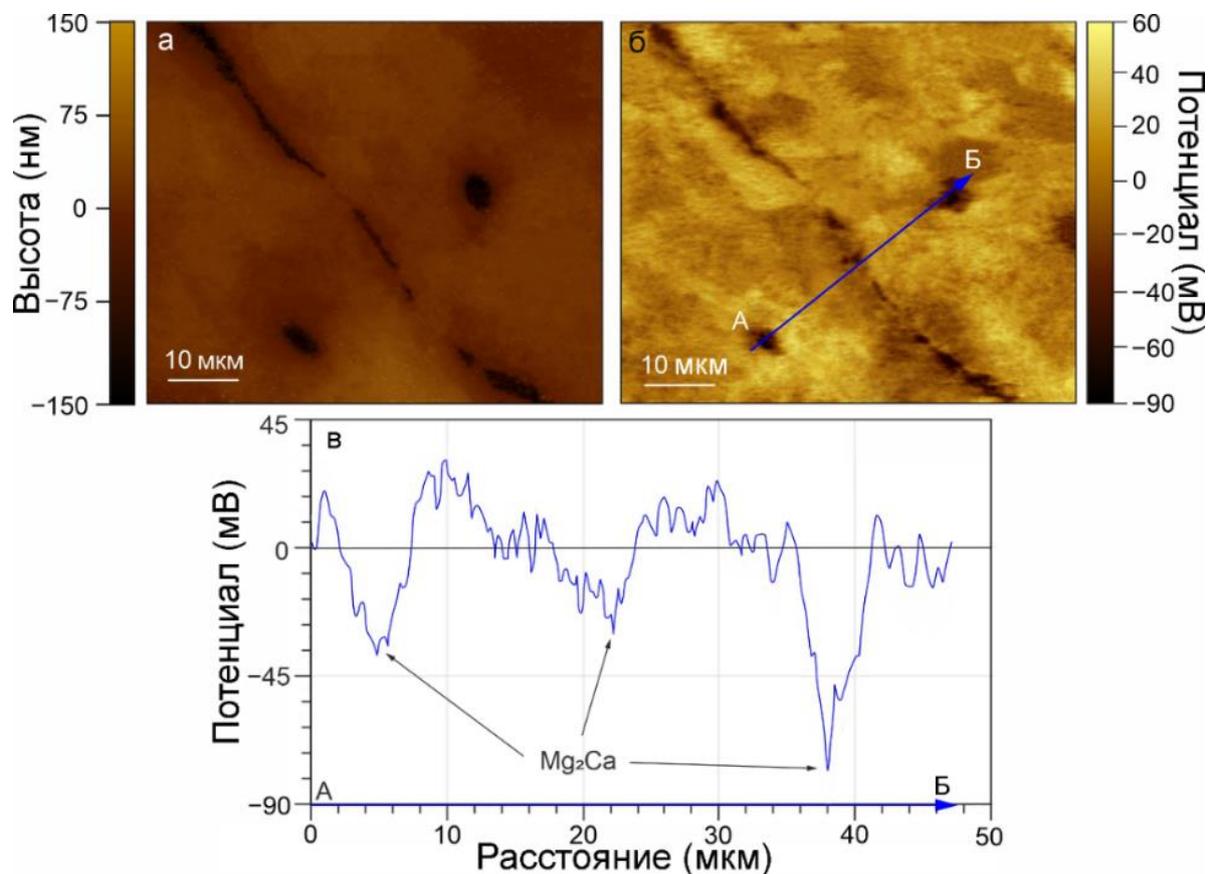


Рисунок 1 – Рельеф поверхности (а) и карта распределения Вольта-потенциала (б) для сплава Mg–0,8Ca. Распределение Вольта-потенциала по линии сканирования (А–В) через фазы Mg<sub>2</sub>Ca и α-Mg матрицу (в)

Этот слой включает магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит, сформированный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (рисунок 2а), входящих в состав сплава и среды MEM (рисунок 2а). В случае коррозии сплава в 0,9% растворе NaCl образующаяся на поверхности пленка продуктов коррозии включает MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>. Данный оксидно/гидроксидный слой (рисунок 2б) начинает растрескиваться, в результате чего коррозионный процесс в среде NaCl имеет более активное и пролонгированное действие, чем при выдержке сплава в MEM, для которого более высокие защитные свойства образца обусловлены формированием поверхностной Ca–P-пленки гидроксиапатитоподобных продуктов.

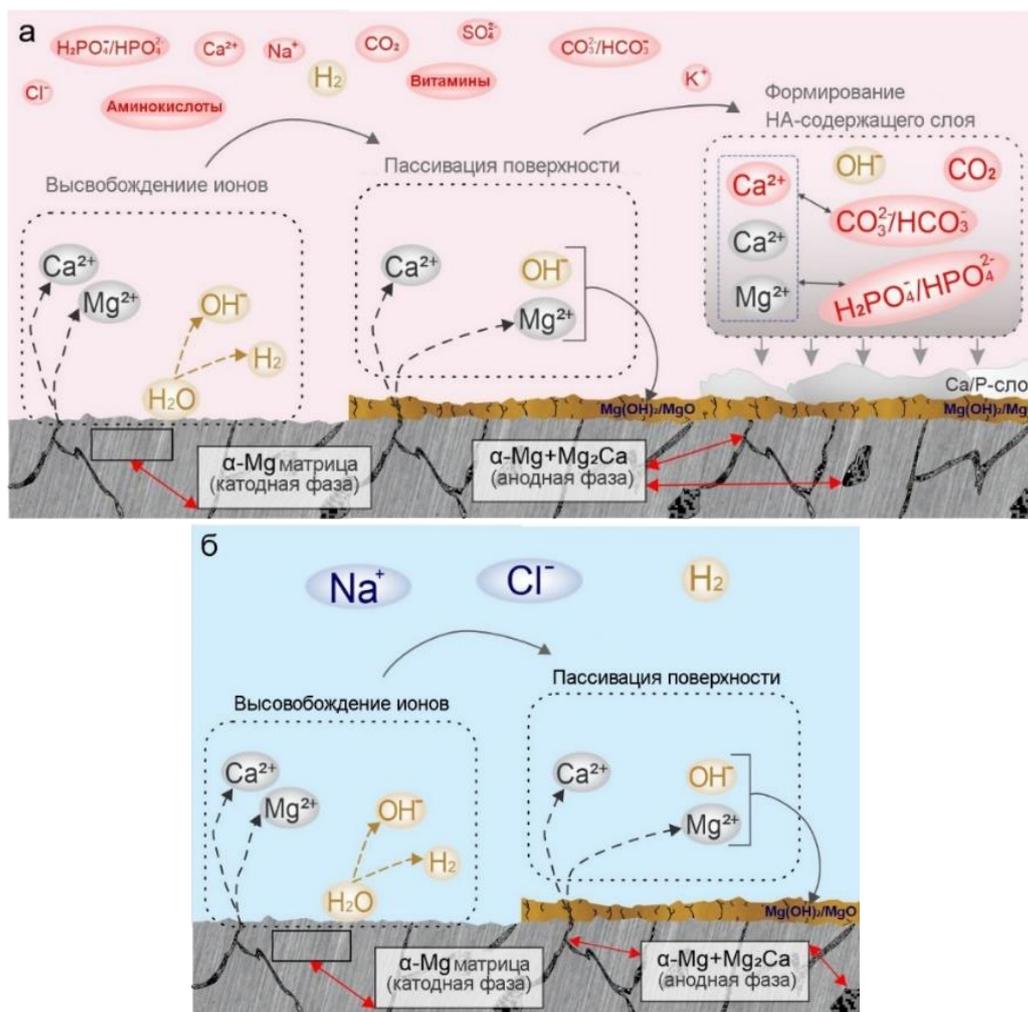


Рисунок 2 – Механизм коррозии сплава Mg–0,8Ca при выдержке образца без покрытия в среде MEM (а) и 0,9% растворе NaCl (б)

### **Модификация поверхности сплава Mg–0,8Ca методом ПЭО**

С целью повышения уровня защитных свойств на поверхности магниевого сплава Mg–0,8Ca методом плазменного электролитического оксидирования было сформировано защитное кальций-фосфатное покрытие с развитой морфологией поверхности, в состав которого входят периклаз (MgO) и гидроксиапатит (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)).

Образец с ПЭО-покрытием характеризуется меньшей плотностью тока коррозии ( $I_C = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) в сравнении с образцом сплава без покрытия ( $I_C = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ). При выдержке в среде MEM величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, для образца с ПЭО-слоем ( $|Z|_{f=0,1\Gamma\text{ц}} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) более чем в 2 раза превышает его величину для сплава Mg–0,8Ca без покрытия ( $|Z|_{f=0,1\Gamma\text{ц}} = 8,1 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ). Результаты, полученные методами SVET/SIET, также свидетельствуют об эффективности сформированного защитного слоя. На основе результатов электрохимических тестов, а также данных о составе сплава, ПЭО-покрытия и среды для культивирования клеток млекопитающих установлен механизм коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием (рисунок 3).

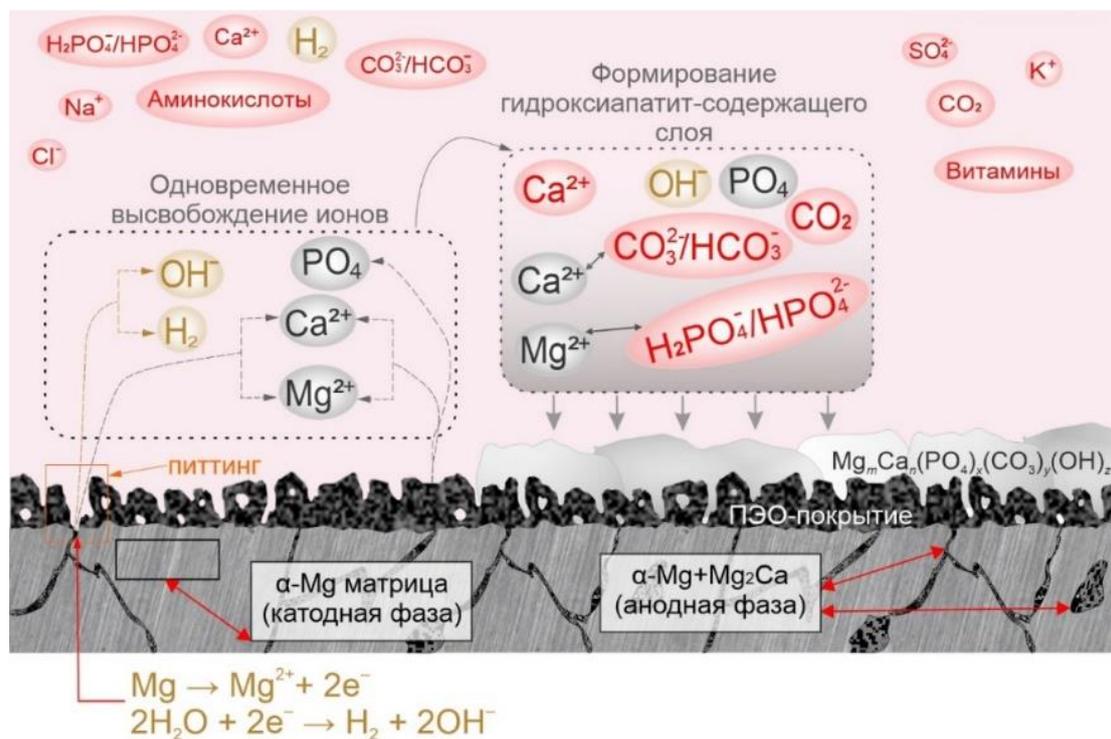


Рисунок 3 – Механизм коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием в среде MEM

В четвертой главе разработаны способы модификации поверхности биорезорбируемых сплавов систем Mg–Mn–Se и Mg–Ca для создания новых ингибитор- и полимерсодержащих покрытий, обеспечивающих снижение скорости и повышение равномерности коррозионной деградации материала. Установлен состав, микроструктура и свойства покрытий, обработанных стеариновой кислотой, нитратом церия и поликапролактоном. Проведены электрохимические испытания образцов *in vitro* в среде MEM, которые подтвердили реализацию механизма самозалечивания.

#### ***Стеаратсодержащие защитные покрытия с функцией самозалечивания***

С целью защиты от коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых сплавов предложен способ формирования на их поверхности гибридных покрытий (ГП), содержащих ингибитор стеариновую кислоту и биорезорбируемый полимер поликапролактон, а также композиционных покрытий (КП), содержащих только ингибитор коррозии или полимерный материал, на основе кальций-фосфатного оксидного ПЭО-слоя. С применением комплекса физико-химических методов в составе исследуемых поверхностных слоев зафиксировано присутствие гидроксиапатита ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), силиката натрия-кальция ( $Na_2CaSiO_4 / Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ ), периклаза (MgO), поликапролактона ( $[-(CH_2)_5-CO-O-]_n$ ) и стеариновой кислоты ( $C_{18}H_{36}O_2$ ).

В результате комплексного исследования защитных свойств различных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевого сплава MA8 методами EIS, PDP, волнометрии

и гравиметрии установлены высокие антикоррозионные характеристики сформированных оксидных слоев.

Для КП-СВЭ (образец с композиционным покрытием, полученным обработкой ПЭО-слоя в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в смеси воды и этанола в соотношении 1:1) эффективность действия ингибитора составляла 94,5 %, для ГП-1СП (образец с гибридным покрытием, полученным в одну стадию двукратной обработкой в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона) – 90,0 %, а для ГП-2СП (образец с гибридным покрытием, полученным в 2 стадии путем последовательной обработки ПЭО-покрытия в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (0,1 М), а затем – в 6 масс.% растворе поликапролактона в дихлорметане) – 98,9 %. После 24 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl эффективность ингибитора незначительно изменилась: для КП-СВЭ она составила 61,6 %, для ГП-1СП – 85,9, а для ГП-2СП – 93,4 %. Это указывает на пролонгированное действие эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в растворе хлорида натрия.

Для более точного установления влияния ингибитора на подавление коррозии и определения вклада ингибиторов в процесс самозалечивания была разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH – в точке непосредственно над поверхностью образца в области искусственно созданного дефекта, позволяющая максимально приблизиться к поверхности сплава и получить более реальную картину коррозионной деградации образца (рисунок 4).

На начальном этапе (первые 12 ч выдержки) коррозионную активность образца с ПЭО-слоем без ингибитора подавляет слой продуктов коррозии, характерный для выдержки образцов в MEM. С течением времени данный слой разрушается и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается снижением величины водородного показателя с последующим резким повышением плотности локального тока ( $I$ ) и значений локального pH с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рисунок 4).

Для образца с КП-П (с ПЭО-покрытием, обработанным в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане), коррозионная картина, ввиду отсутствия ингибиторов коррозии в составе покрытия, близка к тенденции протекания процессов в случае выдержки образца с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4). Тем не менее импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой препятствует разрушению оксидного слоя на ранних этапах проведения испытаний, что объясняет более низкие значения локальной плотности тока в сравнении с образцом без полимера. Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает покрытие, импрегнированное ингибитором и обработанное полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). Это подтверждается

низким значением максимальной локальной плотности тока (не выше  $4 \text{ мкА/см}^2$ ) и наиболее стабильным значением pH, увеличивающимся равномерно по мере выдержки образца в среде МЕМ. Благодаря гибриднему покрытию ГП-2СП скорость коррозионной деградации снижается в 5 раз в сравнении с образцом с базовым ПЭО-слоем на поверхности.

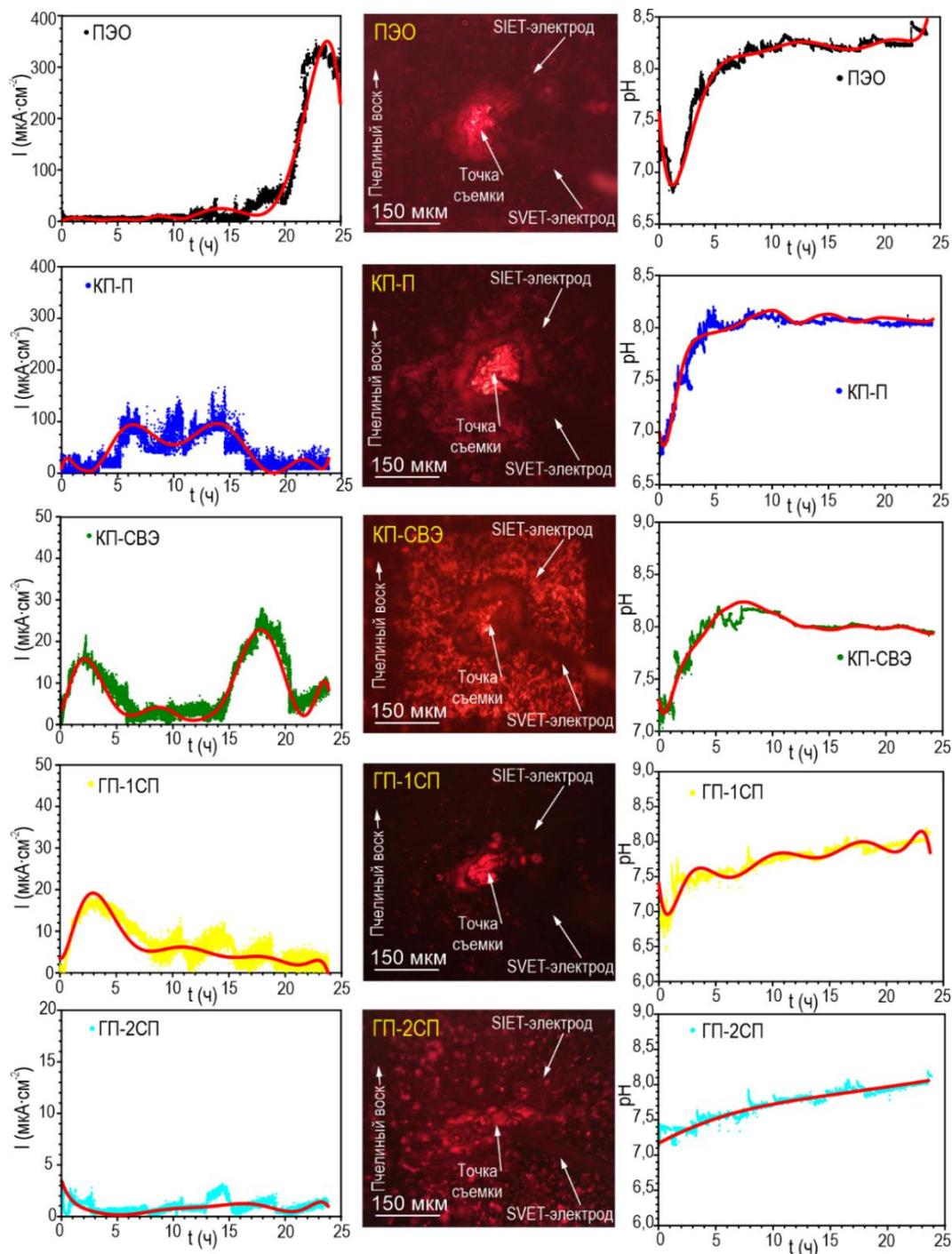


Рисунок 4 – Оптические изображения исследуемой области (полученные в первый час проведения эксперимента) и графики изменения локальных значений плотности тока и pH в процессе выдержки образцов с искусственно созданным дефектом в среде МЕМ в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью). Сплошная линия без осцилляций – линия тренда

Проведена сравнительная оценка коррозионной стойкости сплавов систем Mg–Mn–Ce и Mg–Ca с покрытиями, сформированными методом ПЭО. Полученные результаты указывают на примерно равный уровень антикоррозионной защиты, создаваемой ПЭО-слоем на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным группам, что предопределяет близкие тенденции для увеличения стойкости данных сплавов с полимер-ингибиторсодержащими покрытиями на поверхности в агрессивной среде.

### ***Церийсодержащие smart-покрытия на поверхности сплава МА8 и Mg-0,8Ca***

Для повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов был также разработан метод формирования гибридных церийсодержащих покрытий. Данные покрытия были созданы посредством последовательной обработки пористой части защитного кальций-фосфатного ПЭО-слоя нитратом церия и раствором поликапролактона.

Методом РФА выявлено наличие оксида церия  $Ce_7O_{12}$ , связанного с частичным окислением соединения Ce(III) в процессе сушки образца в сушильном шкафу при 42 °С или с превращением вещества вследствие возможных окислительно-восстановительных реакций (за счет присутствия растворенного кислорода) в процессе выдержки образца магния с ПЭО-покрытием в водном растворе ингибитора (рисунок 5).

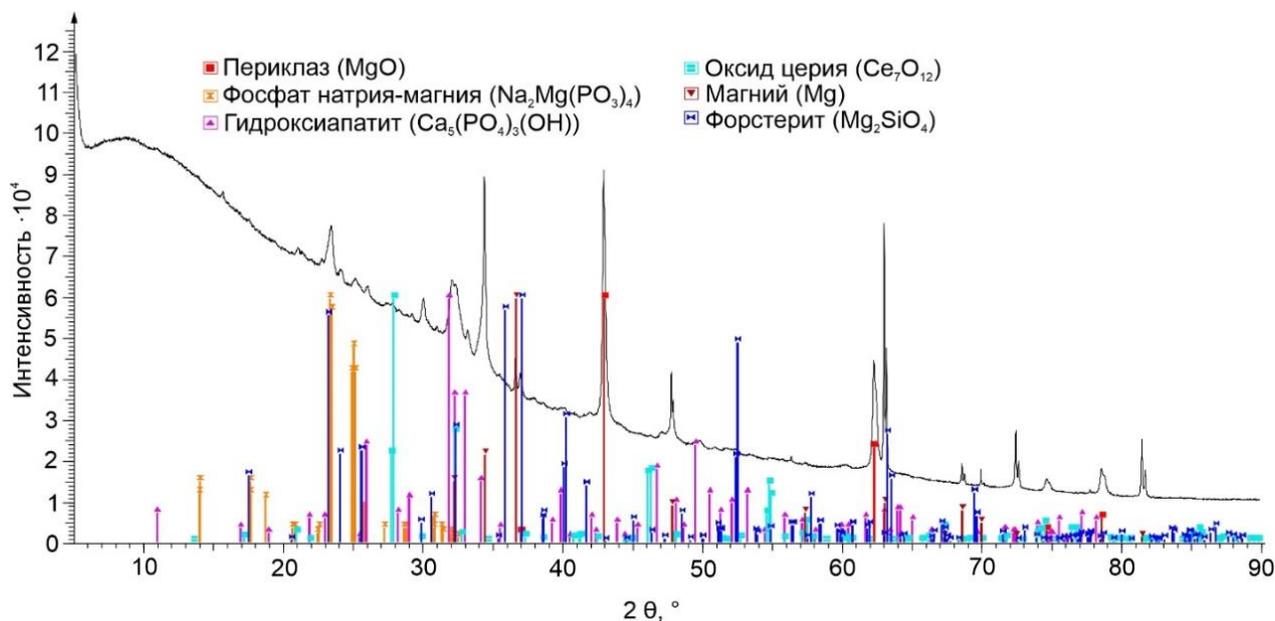


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца с покрытием ГП-НЦ01

Анализ состава образцов с церийсодержащими покрытиями, проведенный методами РФЭС, а также конфокальной Рамановской микроспектроскопии, установил наличие и равномерное распределение ингибирующего агента в степени окисления  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  в составе поверхностного слоя (рисунок 6).

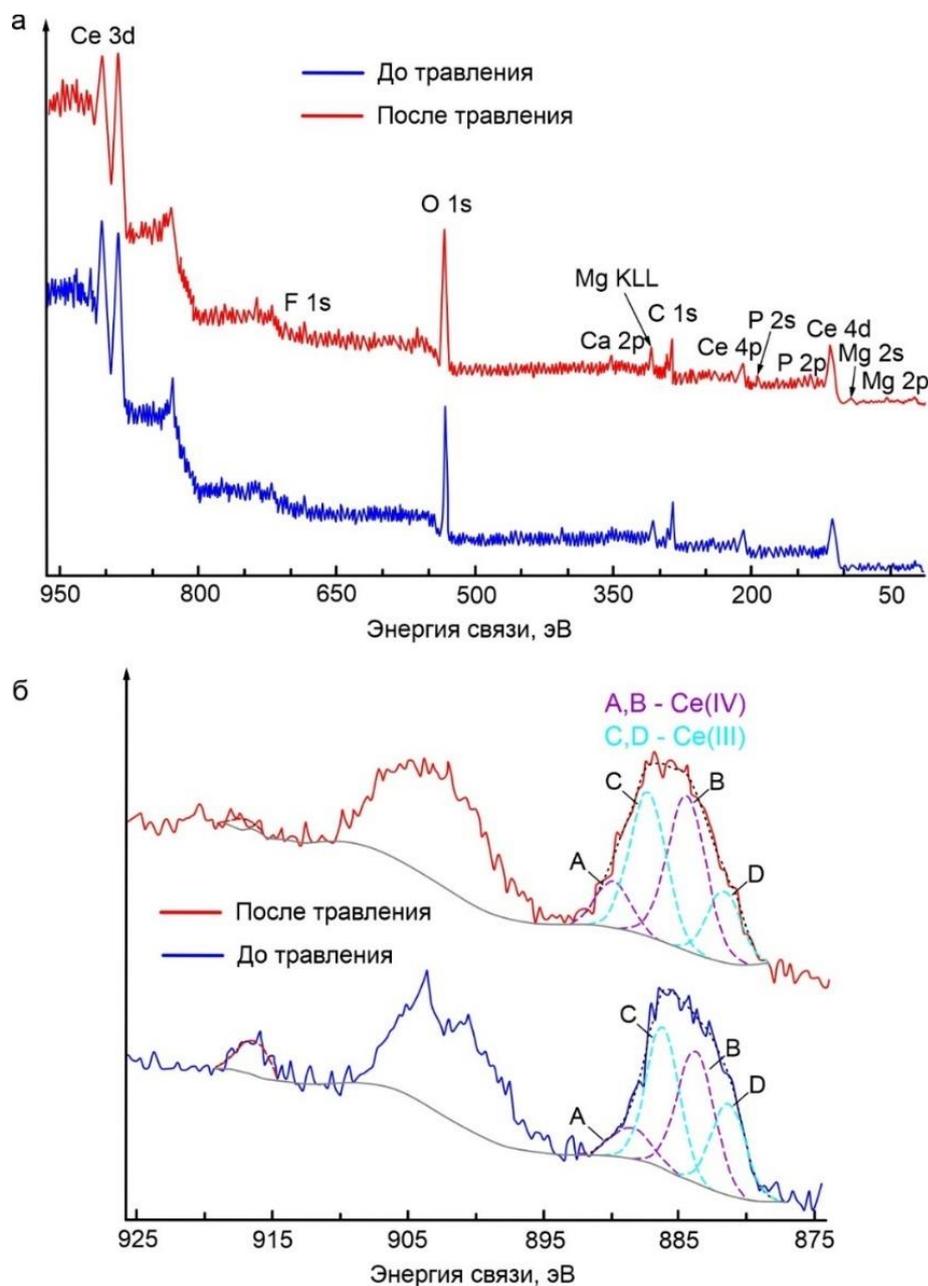


Рисунок 6 – РФЭС-спектры, полученные для образца с ПЭО-покрытием, обработанным в 0,1 М растворе нитрата церия

Сравнительный анализ результатов электрохимических испытаний образцов в 0,9% растворе NaCl показал, что наилучшими защитными свойствами обладают гибридные ингибиторсодержащие покрытия. Для ГП-НЦ01 – образца с гибридным покрытием, полученным обработкой ПЭО-слоя в 0,1 М растворе нитрата церия с последующим запечатыванием микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом поликапролактоном определено снижение  $I_C$  в 3,7 раза ( $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) по сравнению с этим же параметром для образца с композиционным полимерсодержащим покрытием КП-П ( $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ). ГП-НЦ01 обладает также наибольшим значением поляризационного сопротивления ( $6,8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ), более чем в 3 раза превышающим величину для КП-П ( $2,1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была оценена устойчивость исследуемых образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде (0,9% раствор NaCl). После 24 ч выдержки образец ГП-НЦ01 также имел наименьшее значение величины плотности тока коррозии ( $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и наибольшее значение поляризационного сопротивления ( $2,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ).

На основании анализа данных EIS после 24 ч выдержки в растворе хлорида натрия можно сделать вывод, что образец ГП-НЦ01 демонстрирует наилучшие защитные свойства. Это подтверждается наибольшим значением  $|Z|_{f=0,1\Gamma\text{ц}} = 33\,898 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , в 3,2 раза превышающим величину для КП-П ( $10\,578 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ).

Защитные свойства представленных выше типов покрытий на другом биосовместимом сплаве, Mg–0,8Ca, изучали с использованием традиционных электрохимических методов (EIS, PDP).

Церийсодержащие гибридные покрытия на сплаве Mg–0,8Ca, как и на сплаве MA8, повышают антикоррозионные свойства образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором снижало величину плотности тока коррозии  $I_c$  в 4 раза ( $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  против  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Формирование на базе ПЭО-покрытия гибридного ингибитор- и полимерсодержащего слоя приводило к снижению  $I_c$  более чем в 6 раз ( $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Эффективность гибридных покрытий подтверждается также методом EIS. Наибольшей величиной модуля импеданса, измеренного на низкой частоте  $|Z|_{f=0,1\Gamma\text{ц}}$  ( $11\,201 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ), характеризуется образец ГП-НЦ01. Эта величина более чем семикратно превышает значение данного параметра для образца с ПЭО-слоем ( $1520 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ).

Экспериментальные данные, полученные методами SVET/SIET на микроуровне, подтверждают результаты исследования образцов методом EIS в течение 24 ч выдержки в среде NaCl. Динамика изменения значений электрохимических параметров ( $I$ , pH) для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями описывается волнообразной линией тренда, характеризующей проявления свойств самозалечивания. Согласно данным волюмометрии и гравиметрии, скорость коррозионной деградации образцов с ГП-НЦ01 составила  $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ мм/год}$ , что в 8,5 раз меньше скорости коррозии образцов с ПЭО-покрытием ( $3,9 \cdot 10^{-1} \text{ мм/год}$ ).

Основываясь на совокупности данных о коррозионной стойкости образцов магниевых сплавов MA8 и Mg–0,8Ca с различными типами поверхностной обработки, приходим к заключению, что формирование гибридных ингибиторсодержащих покрытий обеспечивает повышенный уровень антикоррозионной защиты и продолжительную устойчивость биорезорбируемых сплавов магния к воздействию агрессивной хлоридсодержащей среды.

По итогам проведения исследований предложен механизм коррозионной защиты различных гибридных покрытий. Для образцов со стеариновой кислотой повышение

защитных свойств основано на реализации сорбционного механизма. При импрегнации покрытия ингибитор коррозии адсорбируется в порах и на поверхности защитного слоя. В результате возникновения дефекта происходит взаимодействие катионов  $Mg^{2+}$  с молекулами стеариновой кислоты с образованием малорастворимого в воде стеарата магния на поверхности дефектной зоны, который блокирует дальнейшее коррозионное разрушение подложки. Для образцов, импрегнированных нитратом церия, в процессе деградации покрытия происходит частичное осаждение гидроксида церия  $Ce(OH)_3$  в порах и дефектах покрытия, а также переход соединений церия  $Ce^{3+}$  в окисленную форму  $Ce^{4+}$  с образованием защитного слоя  $CeO_2$ , препятствующего дальнейшей интенсификации процесса коррозии.

## ВЫВОДЫ

1. С использованием локальных сканирующих методов исследования (SVET, SIET) установлен определяющий вклад в биодеградацию магниевых сплавов гетерогенной коррозии, обусловленной наличием вторичных фаз и зон неоднородности микроструктуры материала. Получены новые фундаментальные представления о механизме протекания локальных электрохимических процессов на микро- и мезоуровне. Совокупностью взаимодополняющих методов исследования установлены и доказаны механизмы физико-химических процессов, определяющих электрохимическую активность магниевых сплавов (Mg8, Mg–0,8Ca) в агрессивных средах. Установлено влияние состава подложки и защитного покрытия на кинетику и особенности коррозионных процессов в биологически активных средах.

2. В результате детального анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в физиологических средах (MEM, растворы NaCl) установлены закономерности влияния состава, микроструктуры и неоднородности материала на его коррозионные характеристики. С помощью комплексного использования локальных и традиционных электрохимических методов, анализа состава поверхности и АСМ сканирующим зондом Кельвина доказано анодное поведение фазы Mg<sub>2</sub>Ca, ускоряющее растворение сплава. Оптимизированы параметры применения SVET/SIET методов для исследования поверхности биодеградируемых материалов в условиях *in vitro*.

3. Установлено влияние продуктов коррозии на скорость резорбции магний-кальциевого сплава. При выдержке образца в MEM происходит рост замедляющих деградацию сплава оксидно-гидроксидной пленки и слоя магний-карбонатзамещенного гидроксиапатита, обусловленного синергетическим взаимодействием ионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Скорость коррозии сплава в MEM (1,44 ± 0,15 мм/год) оказалась в два раза ниже, чем в растворе NaCl (2,83 ± 0,49 мм/год). Установлен механизм резорбции материала в условиях *in vitro*, а также предложена модель, объясняющая различия деградации сплава Mg–0,8Ca в среде MEM и растворе NaCl. Определен характер изменений основных электрохимических параметров поверхностной пленки на различных стадиях процесса: увеличение поляризационного сопротивления в 9,7 раз (с 9,01 кОм·см<sup>2</sup> до 87,8 кОм·см<sup>2</sup>) в первые 30 ч вследствие роста пленки и последующее снижение до 69,6 кОм·см<sup>2</sup> вследствие ее частичной деградации.

4. Разработан способ формирования биоактивного антикоррозионного покрытия на сплаве Mg–0,8Ca методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Исследование уровня защитных свойств покрытия в среде MEM показало трехкратное снижение плотности тока коррозии (до 2,8·10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>) и увеличение модуля импеданса на

низкой частоте (до  $1,7 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>) по сравнению с материалом без покрытия ( $9,5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и  $8,1 \cdot 10^3$  Ом·см<sup>2</sup> соответственно). Моделирование электрохимических импедансных спектров посредством эквивалентных электрических схем позволило установить эволюцию морфологии и кинетику деградации ПЭО-покрытия *in vitro*.

5. Определен механизм резорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель деградации сплава Mg–0,8Ca с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием в среде MEM. Установлено образование в порах и на поверхности ПЭО-покрытия защитного слоя гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между магнием-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM.

6. Впервые разработаны способы модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа: импрегнированием базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой, нитратом церия и последующей обработкой поликапролактоном. Для систем ингибиторсодержащих покрытий установлена волнообразная тенденция изменения локальной плотности тока и pH, характеризующая процесс самозалечивания. Эффективность действия ингибитора в составе таких покрытий достигала 98,9%. Определен механизм процесса самозалечивания сформированных гибридных покрытий. Установлена перспективность применения гибридных стеарат- и церийсодержащих покрытий, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния с целью его последующего применения в медицинской практике.

7. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH в области искусственно созданного дефекта методами SVET/SIET. Минимизация расстояния между центром активной зоны и сканирующими электродами позволяет зафиксировать проявление полученными покрытиями свойств самозалечивания, а также определить вклад ингибитора в реализацию эффекта активной антикоррозионной защиты. При инициации коррозионного разрушения активировалось действие ингибиторов коррозии, находящихся в порах гетерооксидных покрытий, с дальнейшим формированием малорастворимых соединений с магнием в местах образования дефектов. Проведена сравнительная оценка эффективности действия исследуемых ингибиторов и установлена их совместимость с материалами подложки (MA8, Mg–0,8Ca) и матрицей ПЭО-покрытия. Оптимизированы способы формирования самозалечивающихся ингибитор- и полимерсодержащих защитных покрытий на базе ПЭО-слоев.

**Основное содержание диссертации Марченко (Филониной) В. С. изложено в следующих работах**

***Монографии***

1. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с.
2. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2025. 358 с.

***Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК***

3. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg-0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2020. № 6 (214). С. 41–49.
4. Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные полимерсодержащие покрытия, импрегнированные ингибитором коррозии, для защиты биорезорбируемых магниевых имплантатов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2021. № 5 (219). С. 56–64.
5. Гнеденков А.С., Ломако С.В., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Желудкевич М.Л., Гнеденков С.В. Фундаментальные аспекты локальной коррозии магниевых сплавов, перспективных для имплантационной хирургии // Цветные металлы. 2021. № 12. С. 46–51.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, Iss. 5. P. 1326–1350.
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10. P. 3589–3611.
8. Filonina V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. *In vitro* corrosion behavior of bioresorbable Mg-Ca alloy with hydroxyapatite-containing protective coating // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2022. Vol. 15, № 3.1. P. 227–231.

9. Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные стеаратсодержащие покрытия для контроля скорости резорбции биомедицинских изделий из магниевого сплава МА8 // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2022. № 6 (226). С. 46–56.
10. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Особенности коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов: *in vitro* исследования, формирование защитных покрытий // Гены и клетки. 2022. Т. 17, № 3. С. 55.
11. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, Issue 12. P. 4468–4484.
12. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 2538–2561.
13. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Влияние стеариновой кислоты на ингибирование процесса коррозии материалов на основе магния // Цветные металлы. 2023. № 11. С. 53–61.
14. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Гнеденков С.В. Гибридные церийсодержащие слои для активной антикоррозионной защиты магниевых имплантатов // Цветные металлы. 2024. № 11. С. 82–91.
15. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионные гидроксиапатитсодержащие покрытия для функционализации биорезорбируемых магниевых сплавов // Химическая технология. 2023. Т. 24, № 10. С. 374–385. [Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Anticorrosion hydroxyapatite-containing coatings for the functionalization of bioresorbable magnesium alloys // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. Vol. 58. P. 250–260.]
16. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Механизм деградации магний-кальциевого сплава в физиологических растворах // Химическая технология. 2024. Т. 25, № 7. С. 242–252. [Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Degradation mechanism of magnesium–calcium alloy in physiological solutions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2025. Vol. 59. P. 33–41.]

## **Патенты**

17. Патент РФ 2782770. Способ получения на сплавах магния композиционных многофункциональных покрытий / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. № 2022117246, заявл. 16.06.2022; опубл. 02.11.2022, бюл. № 31
18. Патент РФ № 2785579. Способ получения на сплавах магния гибридных защитных покрытий с антибактериальными свойствами / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Плехова Н.Г., Гнеденков С.В., № 2022117248, заявл. 24.06.2022; опубл. 08.12.2022, бюл. № 34.
19. Патент РФ № 2815770. Способ получения защитного коррозионно-износостойкого биосовместимого гибридного покрытия на сплаве магния / Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. № 2023111677, заявл. 03.05.2023; опубл. 21.03.2024, бюл. № 9.
20. Патент РФ № 2809685. Способ получения коррозионностойких гибридных покрытий на магнии и его сплавах / Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. № 2023113428, заявл. 23.05.2023; опубл. 14.12.2023, бюл. № 35.
21. Патент РФ № 2842388. Способ получения биосовместимых антикоррозионных покрытий на магниевых сплавах для имплантационной хирургии / Гнеденков А.С., Марченко В.С., Плехова Н.Т., Шуматов В.Б., Синебрюхов С.А., Гнеденков С.В. № 2024129861, заявл. 04.10.2024; опубл. 25.06.2025, бюл. № 9.

## **Публикации в сборниках и материалах конференций**

22. Filonina V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of hybrid bioactive coatings on magnesium alloy for biomedical applications // Proceedings of the 1st Corrosion and Materials Degradation Web Conference. 2021. DOI: 10.3390/CMDWC2021-09949
23. Филонина В.С., Гнеденков А.С. Особенности *in vitro* деградации биорезорбируемого сплава системы Mg-Ca в среде MEM // Сборник материалов XII научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященной 50-летию Института химии ДВО РАН. Владивосток, 2021. С. 59–61.
24. Filonina V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. The *in vitro* corrosion studies of biodegradable magnesium-calcium alloy in different media // Proceedings of the 2nd Corrosion and Materials Degradation Web Conference, session Corrosion-Barrier Coatings. 2022. P. 97.
25. Filonina V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. *In vitro* corrosion performance of bioresorbable Mg-Ca alloy with hydroxyapatite-containing protective

coating // ASCO-NANOMAT 2022: The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials. Vladivostok, 2022. P. 223.

26. Филонина В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование защитных гидроксипатитсодержащих покрытий для повышения коррозионной стойкости и контролируемой деградации биорезорбируемого магниевого сплава Mg-0,8Ca // Будущее биомедицины 2023 = Future of Biomedicine: IV форум молодых ученых, 19–21 апреля 2023 г., Владивосток, о. Русский: материалы конференции. 2023. С. 51.
27. Филонина В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Коррозионная деградация биорезорбируемого магниевого сплава в среде для культивирования клеток // Будущее биомедицины 2023 = Future of Biomedicine: IV форум молодых ученых: материалы конференции. Владивосток, 2023. С. 52.
28. Филонина В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Биорезорбируемые стеаратсодержащие покрытия с эффектом самозалечивания для коррозионной защиты магниевого сплава МА8 // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 85-летию со дня рождения проф. А.В. Кравцова. Томск, 2023. Т. 2. С. 582–583.
29. Марченко В.С., Гнеденков А.С. Гибридные покрытия с функцией самовосстановления для контролируемой деградации изделий из магния и его сплавов // Тезисы XIII Научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Владивосток, 2024. С. 50.
30. Гнеденков А.С., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Ингибиторсодержащие smart-покрытия для контролируемого процесса деградации магниевых имплантатов // Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра: сборник статей и тезисов. М., 2024. С. 800–803.
31. Марченко В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Контролируемая деградация магниевых имплантатов посредством использования ингибитора коррозии и полимерного материала // Сборник тезисов докладов X Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». М., 2024. С. 55–56.
32. Марченко В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Гибридные ингибиторсодержащие покрытия для обеспечения контролируемой деградации магниевого сплава МА8 // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Юбилейной Международной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся

химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, г. Томск, 20–24 мая 2024 г.: в 2 т. Т. 2. С. 295–296.

33. Marchenko V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Stearic acid as green corrosion inhibitor of MA8 bioabsorbable magnesium alloy: *in vitro* coating characterization // Proceedings of the Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials. Vladivostok, 2025. P. 184.

Марченко Валерия Станиславовна

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИИ И  
МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ: МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ И АКТИВНАЯ ЗАЩИТА ОТ  
КОРРОЗИИ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать.....Формат 60 x 84/16.

Усл. п. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 100 экз. Заказ.....