

НОМЕРОВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ:
ФОРМИРОВАНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

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:** доктор технических наук, профессор
Попович Анатолий Анатольевич
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого», директор
Института машиностроения, материалов и транспорта;
профессор Научно-образовательного центра
«Конструкционные и функциональные материалы»;
главный научный сотрудник Научно-исследовательской
лаборатории «Лазерные и аддитивные технологии»

доктор физико-математических наук
Горошко Дмитрий Львович
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт автоматики и процессов управления ДВО
РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории оптики и
электрофизики

**Ведущая
организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт металлургии и материаловедения им А.А.
Байкова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «__» _____ 2026 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 «__» _____ 2026 г.
Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы быстрыми темпами развивается концепция «умных» (smart) покрытий, способных не только пассивно защищать материал (барьерная защита), но и активно реагировать на повреждения, реализуя эффект самозалечивания. Одним из перспективных подходов является использование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. СДГ обладают слоистой структурой, способной к интеркаляции анионов ингибиторов, и могут быть сформированы непосредственно на поверхности покрытия, полученного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). При возникновении дефекта покрытия ингибитор высвобождается из межслоевого пространства СДГ, подавляя коррозионный процесс в зоне повреждения.

В настоящее время активно изучается эффективность действия различных ингибиторов коррозии с акцентом на нетоксичные («зеленые») для окружающей среды и организма человека вещества. Перспективными кандидатами для подавления коррозионной деградации магния и его сплавов являются карбоксилаты (соли карбоновых кислот). Однако в научной литературе мало сведений о систематическом исследовании механизмов действия данных ингибиторов, а также отсутствует информация о совместимости таких веществ с ПЭО-матрицей и эффективности их в составе гибридных покрытий. Актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью разработки для магниевых сплавов гибридных покрытий нового поколения, сочетающих высокие барьерные свойства ПЭО-слоев с активной антикоррозионной защитой за счет ингибиторов и обладающих эффектом самозалечивания при повреждениях, что важно для повышения надежности и долговечности магниевых изделий, в том числе медицинских имплантатов.

Степень проработанности темы

В области защиты магниевых сплавов от коррозии достигнут значительный прогресс. По данному направлению в России работают научные группы в следующих учреждениях: ТПУ (Р.А. Сурменев, С.И. Твердохлебов), ИФПМ СО РАН (Ю.П. Шаркеев), УУНиТ (Е.В. Парфенов), МИСиС (А.Г. Ракоч, Д.В. Штанский), ТГУ (М.М. Криштал, Д.Л. Мерсон), ВИАМ (Е.Ф. Волкова). Метод ПЭО широко применяется для формирования оксидных покрытий на магнии и его сплавах. Исследованы различные составы электролитов, режимы поляризации и их влияние на структуру и защитные свойства покрытий. Активно развиваются подходы к герметизации пор ПЭО-покрытий полимерами и другими материалами. Концепция самозалечивающихся покрытий на основе СДГ для магниевых сплавов является относительно новым, но быстро развивающимся направлением. В настоящее время проводятся работы, в которых показана принципиальная возможность формирования СДГ на ПЭО-покрытиях и их использования в качестве контейнеров для ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов исследовались ванадаты, молибдаты, фосфаты и некоторые органические соединения. Научными коллективами изучается способность различных веществ изменять кинетику

растворения магниевых сплавов. Тем не менее в литературе отсутствуют систематизированные сведения о влиянии карбоксилатов (фумарата, гликолята, глюконата натрия) на коррозионное поведение магниевых сплавов как в составе агрессивной среды, так и в структуре гибридных покрытий. Отсутствуют также данные по сравнительному анализу эффективности одностадийного и двухстадийного методов введения ингибиторов в СДГ-содержащие слои. Не полностью раскрыты механизмы антикоррозионной защиты и самозалечивания для таких систем, а также влияние ингибиторов на морфологию и структуру СДГ.

Цель работы

Целью диссертации является разработка способов формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca гибридных покрытий нового поколения с высокими барьерными свойствами и эффектом самозалечивания, содержащих ингибитор коррозии в порах кальций-фосфатного ПЭО-слоя или наноконтейнерах из слоистых двойных гидроксидов, синтезированных на силикатно-фторидной ПЭО-матрице, а также установление механизмов формирования, активной антикоррозионной защиты и деградации покрытий в хлоридсодержащих средах.

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

1. изучить коррозионное поведение магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl) в присутствии карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) в различных концентрациях; установить наиболее эффективный ингибитор и его оптимальную концентрацию;
2. разработать гибридные покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном; исследовать их структуру, состав, электрохимические и защитные свойства;
3. сформировать на силикатно-фторидных ПЭО-покрытиях слоистые двойные гидроксиды и изучить влияние бензотриазола и олеата натрия, вводимых в СДГ одностадийным и двухстадийным способами, на изменение морфологической структуры и антикоррозионных свойств гибридных покрытий;
4. с применением методов локального электрохимического анализа исследовать способность разработанных покрытий к самозалечиванию при искусственном повреждении и установить эффективность самозалечивания;
5. на основе комплекса полученных экспериментальных данных предложить механизм деградации и активной антикоррозионной защиты магниевых сплавов с разработанными гибридными покрытиями.

Научная новизна

1. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование ингибирующей эффективности трех карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) в широком диапазоне концентраций применительно к магниевым сплавам МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе. Установлено, что фумарат натрия проявляет максимальную эффективность (до 81 %), обеспечивая снижение скорости коррозии в 5–8 раз.

2. Предложен и обоснован механизм действия карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия), включающий возможное образование на поверхности сплава металлоорганических каркасов при использовании фумарата натрия, приводящее к повышению ингибирующей эффективности.

3. Установлена избирательная совместимость карбоксилатов с матрицей кальций-фосфатного ПЭО-покрытия; показано, что фумарат натрия в составе гибридного покрытия с поликапролактоном обеспечивает наиболее высокие защитные свойства (поляризационное сопротивление до $21\,975\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

4. Проведено сравнительное исследование одностадийного и двухстадийного методов введения бензотриазола в СДГ-содержащие ПЭО-покрытия. Показано, что синтез слоистых двойных гидроксидов в присутствии бензотриазола (SiF-СДГ(БТА)) обеспечивает покрытие более высокие защитные свойства ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 8,48\cdot 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_C = 1,4\cdot 10^{-8}\text{ А/см}^2$) по сравнению с двухстадийным подходом ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 6,56\cdot 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_C = 8,8\cdot 10^{-8}\text{ А/см}^2$).

5. Показано, что введение олеата натрия в процессе синтеза слоистых двойных гидроксидов (SiF-СДГ(ОЛ)) приводит к уменьшению размера кристаллитов СДГ и их герметизации, обеспечивая высокие значения модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 1,1\cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) и снижая скорость коррозии ($P_H = 0,014\text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$), что значительно превосходит результаты при двухстадийной обработке ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 2,4\cdot 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $P_H = 0,037\text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$).

6. Методами сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) экспериментально подтверждена способность разработанных гибридных покрытий к самозалечиванию и предложены механизмы активной антикоррозионной защиты, включающие образование различных комплексов и малорастворимых соединений в области дефекта.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния ингибиторов коррозии на основе карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на подавление коррозионного разрушения магниевых сплавов МА8 и Mg-0,8Ca в физиологическом растворе.

2. Способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg-0,8Ca гибридного антикоррозионного покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, поры которого импрегнированы фумаратом натрия / гликолятом натрия / глюконатом натрия и запечатаны поликапролактоном.

3. Синтез слоистых двойных гидроксидов (в присутствии бензотриазола / олеата натрия или с импрегнацией бензотриазолом / олеатом натрия после синтеза СДГ) на силикатно-фторидном ПЭО-слое, сформированном на сплаве МА8; способ формирования покрытий, обладающих свойством самозалечивания за счет активации ингибитора коррозии, находящегося как на поверхности защитного слоя, так и в межслоевом пространстве СДГ.

4. Механизм антикоррозионной защиты магниевых сплавов гибридными покрытиями, обладающими способностью к самозалечиванию при локальных повреждениях, реализуемому через высвобождение ингибитора из пор ПЭО-слоя / СДГ-наноконтейнеров с последующим образованием защитных малорастворимых соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость

Результаты работы вносят вклад в фундаментальные представления о механизмах коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах и роли органических ингибиторов в процессах формирования и деградации защитных слоев. Предложенные механизмы действия карбоксилатов (включая образование металлоорганических каркасов с фумаровой кислотой, а также внутримолекулярную этерификацию глюконат-иона) расширяют понимание взаимосвязи между строением органических анионов и их ингибирующей эффективностью. Установленные закономерности влияния методов введения ингибиторов на изменение морфологической структуры и защитных свойств покрытий расширяют теоретические представления о способах и эффективности направленной модификации поверхностных слоев в области физической химии и материаловедения.

Практическая значимость

Разработанные гибридные покрытия имеют значительный практический потенциал в первую очередь в области биомедицины для создания биоразлагаемых имплантатов с контролируемой скоростью деградации, обеспечивающей сохранение целостности изделия в течение периода заживления костной ткани (14–17 недель). Предложенные покрытия на основе ПЭО со слоистыми двойными гидроксидами и ингибиторами позволяют снизить скорость коррозии на порядок (до $0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ для SiF-СДГ(ОЛ)) по сравнению с незащищенным сплавом ($\sim 0,94 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$), что существенно расширяет возможности клинического применения магниевых имплантатов. Кроме того, разработанные решения могут быть использованы для повышения коррозионной стойкости конструкционных магниевых сплавов в авиационной и автомобильной промышленности при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред. Предложенные методы формирования гибридных покрытий (сочетание плазменного электролитического оксидирования, синтеза слоистых двойных гидроксидов, импрегнации их ингибиторами и нанесения полимерного слоя) являются технологичными и допускают масштабирование для промышленного применения. Используемые ингибиторы коррозии представляют собой доступные и экологически безопасные реагенты, что особенно важно для медицинского применения, где требования к биосовместимости материалов критически важны.

Методология и методы диссертационного исследования

В диссертационной работе для оценки химического состава, морфологии, микроструктуры поверхностных слоев сплавов магния использованы оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационно рассеяния (КР), спектрофотометрия в УФ- и видимой области спектра, микрорентгеновская дифракция (μXRD). Для изучения коррозионной стойкости и электрохимической активности материала на микро- и мезоуровне, а также барьерных свойств

многофункциональных покрытий были использованы методы потенциодинамической поляризации (ПДП), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), методы гравиметрии и волюмометрии, метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET), метод сканирующего вибрирующего зонда (SVET). В диссертации разработаны новые методы антикоррозионной защиты магниевых сплавов при использовании метода плазменного электролитического оксидирования, импрегнации ПЭО-покрытий ингибиторами коррозии и полимерными материалами, формирования СДГ-структур, выступающих в роли наноконтейнеров для ингибиторов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена статистической обработкой воспроизводимых экспериментальных данных, использованием поверенного оборудования и валидированных методик, применением независимых и взаимодополняющих методов исследования, апробацией результатов на профильных российских и международных форумах, а также публикацией результатов в рецензируемых высокорейтинговых научных российских и международных журналах.

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 носит определяющий характер: им проведен критический анализ научной литературы по исследуемой проблематике, осуществлена подготовка образцов и выполнен основной объем экспериментальной работы. Автором обработаны и интерпретированы полученные данные, выполнена их статистическая обработка. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в обсуждении и научном оформлении результатов, подготовке рукописей статей и разделов монографии, составлении патентных заявок, формировании тезисов докладов, а также в представлении устных сообщений на конференциях. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН (РФА, РФЭС), а также в центре коллективного пользования Национального научного центра морской биологии имени А.В. Жирмунского (СЭМ–ЭДС анализ) и Курчатовском источнике синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» (анализ методом μ XRD).

Связь работы с научными программами

Исследования, представленные в диссертации, входили в план 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.

Часть экспериментального материала, представленного в диссертации, была получена при выполнении проектов, поддержанных Российским научным фондом: проект № 20-13-00130-П «Ингибиторсодержащие биоактивные композиционные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» (2023–2024 гг.), проект № 21-73-10148 «Многофункциональные биodeградируемые 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 биodeградируемых 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: Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2022); Первая научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицины ДВФУ, Владивосток (2022); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2023); IV форум молодых ученых «Будущее биомедицины», Владивосток (2023); Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, Москва (2023); XIII научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвященная 300-летию Российской академии наук, Владивосток (2024); XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы 2024», Санкт-Петербург (2024); Всероссийский форум молодых ученых, посвященный 300-летию Российской академии наук и 80-летию создания Академии медицинских наук СССР (РАМН) «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра», Москва (2024); X Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2024); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева 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 имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева, Томск (2025); Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2025); Всероссийская научная конференция с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ

(2025); II Всероссийский форум молодых ученых «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра», Москва (2026); XXVII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2026); XIV научная сессия-конкурс молодых ученых, приуроченная к 55-летию юбилею Института химии ДВО РАН, Владивосток (2026).

Публикации по теме диссертации

По результатам проведенных исследований опубликованы 28 печатных работ, в том числе 1 монография (в соавторстве), 10 статей в журналах из списка ВАК, 16 материалов конференций, 1 патент 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 185 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 163 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены его цель и задачи. Проанализирована степень разработанности научной темы и показана актуальность работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены методы исследования. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ научной литературы, посвященной проблеме коррозионной деградации магниевых сплавов и методам ее решения. Рассмотрены свойства магния и его сплавов, указана возможность применения данных материалов в качестве биорезорбируемых имплантатов, приведены причины их высокой коррозионной активности в хлоридсодержащих средах. Систематизированы данные об ингибиторах коррозии, особое внимание уделено карбоксилатам как экологически безопасным соединениям. Проанализированы способы формирования защитных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования, указана их возможность модификации полимерами и ингибиторами, а также представлена концепция создания smart-покрытий с функцией самозалечивания. Рассмотрены слоистые двойные гидроксиды как наноконтейнеры для ингибиторов коррозии и обоснован выбор бензотриазола и олеата натрия для модификации СДГ-структур. Приведены результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования. Представлены способы подготовки поверхности образцов магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са, а также методы формирования защитных покрытий: кальций-фосфатных и силикатно-фторидных ПЭО-слоев, их импрегнации карбоксилатами (фумарат, гликолят, глюконат натрия) с последующим нанесением поликапролактона, синтеза слоистых двойных гидроксидов на ПЭО-покрытиях и введения в них бензотриазола и олеата натрия с использованием одностадийного и двухстадийного подхода. Приведены методы исследования состава, морфологии и свойств материалов (СЭМ-ЭДС, РФА, GIXRD, μ XRD, РФЭС, КР-спектроскопия), описаны коррозионные испытания традиционными (ЭИС, ПДП) и локальными сканирующими электрохимическими методами (SVET, SIET), а также способы оценки скорости коррозии (гравиметрия, волюмометрия). Описана методика анализа кинетики высвобождения олеата натрия из покрытия методом УФ-спектрофотометрии.

В третьей главе представлены результаты комплексного исследования влияния карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на коррозионную деградацию магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са в физиологическом растворе. Установлена эффективность ингибиторов, возрастающая в ряду глюконат $\rightarrow$ гликолят $\rightarrow$ фумарат, и предложен механизм их защитного действия, включающий адсорбцию на поверхности, образование металлоорганических каркасов (для фумарата) и внутримолекулярную этерификацию (для глюконата). Разработаны гибридные покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном. Проведены исследования их микроструктуры, состава и электрохимических свойств. Локальными электрохимическими методами (SVET/SIET) подтверждена способность фумаратсодержащих покрытий к самозалечиванию при искусственном повреждении. Предложен механизм активной антикоррозионной защиты, основанный на высвобождении ингибитора и образовании защитных малорастворимых соединений в зоне дефекта.

Коррозионное поведение магниевых сплавов в физиологическом растворе

В результате детального исследования коррозионного поведения магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са в 0,9% растворе NaCl установлено, что из трех ингибиторов коррозии (карбоксилатов) наиболее эффективным является фумарат натрия в концентрации 0,1 М (рисунок 1). При добавлении в коррозионную среду данный ингибитор снижает скорость коррозии сплава в 5–8 раз (до 0,04 мм·год⁻¹ для МА8; до 0,07 мм·год⁻¹ для Mg–0,8Са), увеличивает поляризационное сопротивление в 5–7 раз и формирует плотную однородную пленку продуктов коррозии толщиной ~2 мкм (согласно данным анализа СЭМ-изображений), обеспечивая эффективность ингибирования до 81 %. Гликолят натрия также действует положительно на снижение интенсивности процесса коррозии. Тем не менее данное вещество обладает меньшей ингибирующей эффективностью, так как с течением времени происходит частичное разрушение защитного слоя.

Методами SVET и SIET доказано, что фумарат натрия и гликолят натрия снижают установленную на микроуровне локальную электрохимическую активность магниевого сплава МА8 за счет формирования более

коррозионнотойкой поверхностной пленки (рисунок 2). После 1 ч выдержки в коррозионной среде установленные значения диапазона локальных значений плотности тока и pH составили для фумарата натрия $\Delta j_{\text{лок}} = 65 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 1,1$; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 35 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 1,4$; для гликолята натрия, соответственно, $\Delta j_{\text{лок}} = 84 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 3,6$ и $\Delta j_{\text{лок}} = 31 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 1,5$. Для сплава, выдержанного в растворе без ингибитора, значения данных параметров составили после 1 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 165 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 2,1$; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 97 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 2,1$.

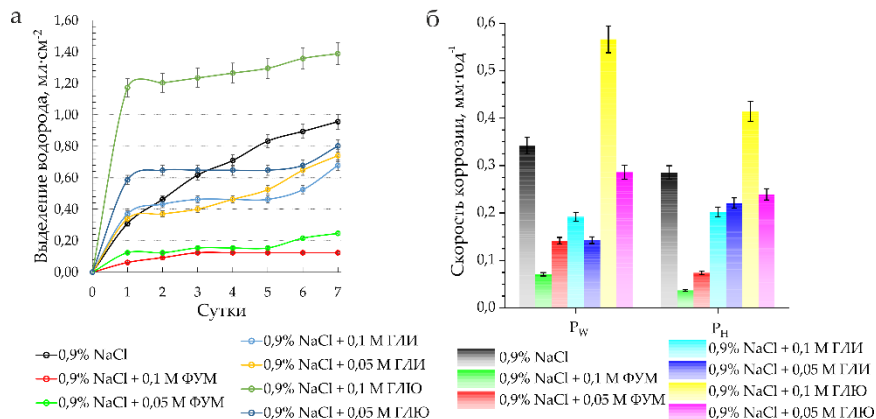


Рисунок 1 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца, в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением ингибиторов (фумарата натрия – ФУМ, гликолята натрия – ГЛИ и глюконата натрия – ГЛЮ) в концентрациях 0,05 и 0,1 М (а). Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут выдержки образцов в агрессивном растворе (б)

Глюконат натрия в меньшей степени, чем другие ингибиторы, способствовал повышению антикоррозионных свойств поверхностной пленки. Более того, в высокой концентрации глюконат натрия ускоряет процесс коррозии сплава на начальном этапе выдержки из-за наличия дефектов в микроструктуре пленки и побочных реакций внутримолекулярной этерификации. Поскольку на поверхности магниевого сплава присутствуют зоны как с локальным подкислением, так и с локальным подщелачиванием (согласно данным SIET-анализа), то глюконат-ион участвует в данных внутримолекулярных процессах, превращаясь в глюконо-δ-лактон и обратно. При этом часть глюконат-ионов сорбируется на поверхности сплава. Большая концентрация глюконата натрия приводит к более высокому содержанию свободных глюконат-ионов в растворе, способных к реакции внутримолекулярной этерификации. В результате данного процесса глюконат-ион захватывает протоны, а глюконо-δ-лактон – гидроксид-ионы, что приводит к усилению деградации магния.

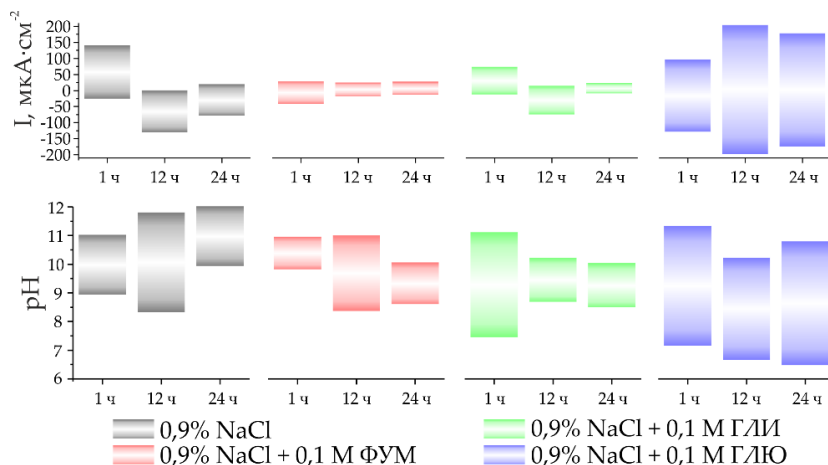


Рисунок 2 – Максимальные и минимальные локальные значения плотности тока и pH до и после выдержки образцов в течение 24 ч в исследуемых электролитах

Механизм антикоррозионной защиты (рисунок 3) связан с образованием оксидного/гидроксидного слоя, сорбцией органических анионов на поверхности сплава, предотвращающей адсорбцию хлорид-ионов на поверхности и последующую деградацию материала, и замедлением роста формирующегося слоя гидроксида магния, что подтверждено методами РФА, РФЭС, ЭИС, ПДП и локальным электрохимическим анализом (SVET/SIET). Структура молекулы фумарата обеспечивает возможность образования двумерной сети металлоорганических каркасов на поверхности магниевого сплава, что повышает коррозионную стойкость материала. Фумарат натрия стабилизирует pH в слабощелочной области (8,0–9,5) и минимизирует локальную электрохимическую активность (рисунок 2). Более того, в присутствии фумарата натрия в коррозионной среде образцы с ПЭО-покрытием показали самую низкую скорость коррозии среди всех протестированных систем «защитный слой – ингибитор».

Следует отметить, что ингибитор коррозии может адсорбироваться не только на поверхности сплава Mg, но и на образовавшейся пленке $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ (за счет связи между Mg и карбоксильной группой ингибитора). Более того, благодаря потенциальным взаимодействиям между адсорбированными ингибиторами и пленкой может наблюдаться синергетический эффект в повышении общих барьерных свойств материала. В этом случае ингибиторы могут изменять кинетику роста пленки оксида/гидроксида магния, замедляя процесс ее образования и делая ее более компактной и кристаллической. Без добавления ингибитора коррозии образовавшаяся пленка является рыхлой и практически не защищает магнийевый сплав.

Была установлена высокая совместимость матрицы кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с исследованными ингибиторами коррозии. В коррозионной среде в присутствии фумарата натрия образцы с ПЭО-покрытием продемонстрировали наименьшую скорость коррозии среди всех испытанных систем «защитный слой – ингибитор».

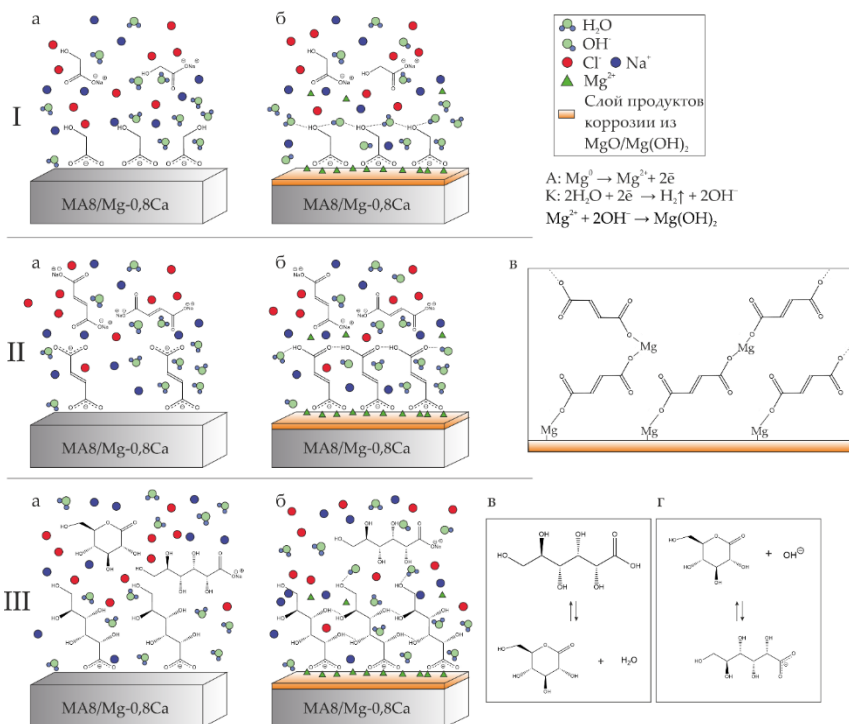


Рисунок 3 – Механизм коррозионной деградации сплава магния до (а) и после (б) выдержки в растворах, содержащих органические ингибиторы: I – гликолят натрия; II – фумарат натрия, III – глюконат натрия. Механизм реакции фумарата с ионами Mg^{2+} , образующимися в результате коррозии (IIв), с формированием металлоорганического каркаса. Механизм внутримолекулярной этерификации глюконовой кислоты (III в, г)

Таким образом, эффективность карбоксилатов и высокая совместимость с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием делают данные ингибиторы перспективными для управления деградацией магниевых имплантатов в физиологических средах. Было показано, что фумарат и гликолят натрия эффективно препятствуют коррозионной деградации магниевых сплавов МА8 и Mg-0,8Ca, снижая скорость их разрушения в агрессивной среде. Это делает данные ингибиторы перспективными кандидатами для дальнейшего использования в составе multifunctional защитных систем. Следующий этап включает разработку биосовместимого самовосстанавливающегося ПЭО-покрытия, содержащего ингибитор коррозии.

Гибридные покрытия с карбоксилатами

В данном разделе представлен способ создания гибридных защитных систем на сплавах МА8 и Mg-0,8Ca, при котором поры кальций-фосфатного ПЭО-покрытия (СаР) импрегнируют карбоксилатами (фумаратом – ФУМ, гликолятом –

ГЛИ, глюконатом натрия – ГЛЮ) и затем запечатывают слоем поликапролактона (ПКЛ).

Методами СЭМ–ЭДС, РФА, РФЭС и КР подтверждено, что ингибиторы распределены в порах и на поверхности покрытия, при этом базовая структура ПЭО-слоя не нарушается. Нанесение ПКЛ значительно повышает стабильность антикоррозионной системы, предотвращая преждевременный выход ингибитора и создавая дополнительный барьерный слой, защищающий материал от агрессивной среды.

Наилучшие антикоррозионные свойства (рисунок 4) зафиксированы для гибридного покрытия с фумаратом натрия (CaP-ФУМ-ПКЛ): скорость коррозии минимальна среди всех исследуемых покрытий: $P_w = 0,21 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$ и $P_n = 0,12 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, поляризационное сопротивление максимально ($\sim 22\ 000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для МА8, $\sim 40\ 000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для Mg–0,8Ca), а плотность тока коррозии снижается на порядок по сравнению с покрытием без ингибитора. Показано, что поляризационное сопротивление у покрытий, содержащих ингибитор коррозии и полимер, практически не изменяется в течение 24 ч выдержки в коррозионной среде, что свидетельствует об отсутствии процессов деградации защитного слоя.

Гликолят и глюконат натрия также улучшают защитные свойства покрытия, но уступают фумарату натрия. Полимерный слой усиливает эффективность всех ингибиторов, увеличивая поляризационное сопротивление (в 1,1–2,1 раза для МА8, в 6,8–22,9 раза для Mg–0,8Ca).

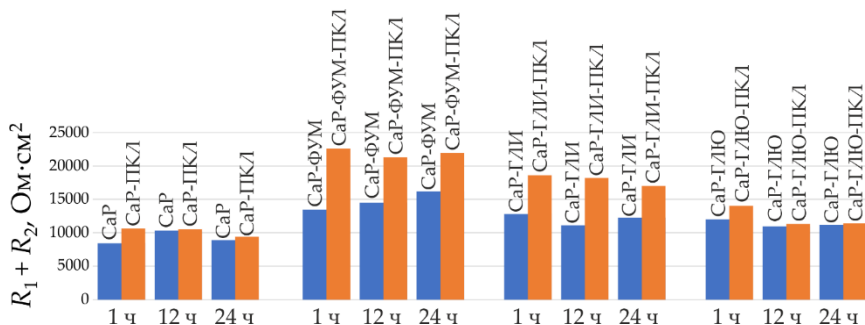


Рисунок 4 – Изменение поляризационного сопротивления (R_1+R_2) образцов из сплава МА8 с защитными покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl

Локальными электрохимическими методами (рисунок 5) установлено, что в области искусственных дефектов фумаратсодержащее покрытие активно «залечивает» повреждения за счет сорбции фумарат-ионов с формированием малорастворимого комплексного соединения в зоне дефекта и образования плотного слоя продуктов коррозии. Предложен механизм самовосстановления, основанный на связывании карбоксильных групп с ионами магния, что особенно выражено для фумарата, способного формировать металлоорганический каркас.

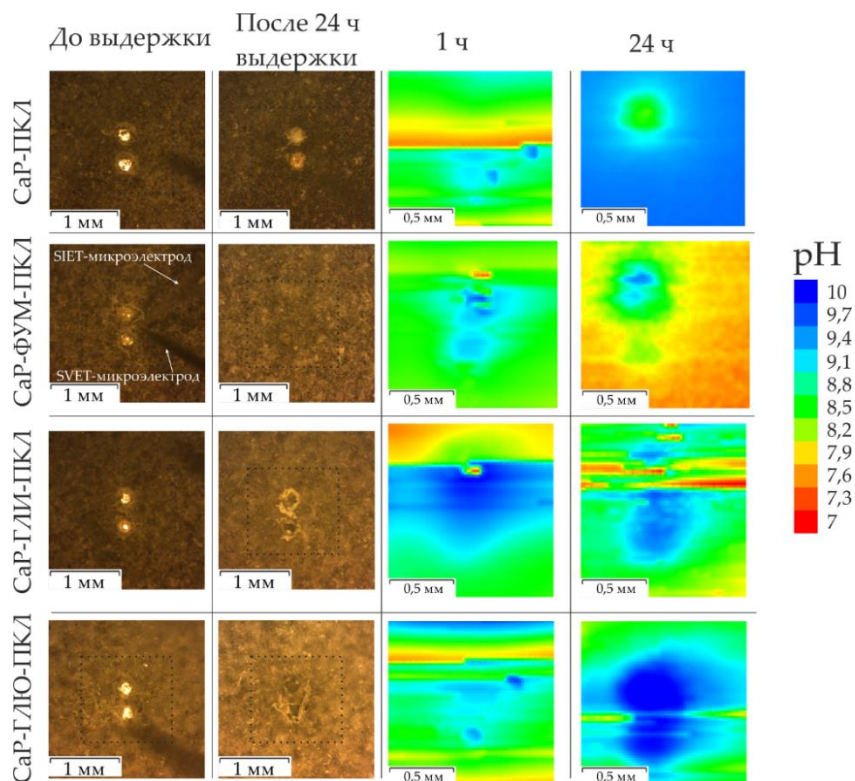


Рисунок 5 – Оптические изображения и SIET-карты распределения локального значения pH для образцов из магниевого сплава MA8 с полимерсодержащими покрытиями без ингибитора, с фумаратом натрия, гликолятом натрия и глюконатом натрия после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. На покрытиях предварительно создан двухточечный дефект

Таким образом, комплексное исследование коррозионного поведения магниевых сплавов MA8 и Mg–0,8Ca в хлоридсодержащей среде показало, что карбоксилаты являются эффективными ингибиторами. При этом фумарат натрия демонстрирует наилучшие результаты как в антикоррозионной защите сплава без полимера (снижение скорости коррозии в 5–8 раз, эффективность до 81 %), так и в составе гибридного ПЭО-слоя, содержащего поликапролактон. Гликолят натрия также эффективен, но уступает фумарату, а глюконат натрия показывает ограниченное действие (на начальных стадиях данное вещество может ускорять коррозию). Механизм защиты включает адсорбцию органических анионов с образованием малорастворимых комплексных соединений на поверхности материала, которые замедляют рост оксидно/гидроксидной пленки и способствуют повышению антикоррозионной защиты формирующегося слоя. Введение ингибиторов в пористую матрицу ПЭО-покрытия с последующей герметизацией поликапролактоном обеспечивает не только высокую барьерную защиту, но и

способность к самозалечиванию при микрповреждениях слоя, что существенно повышает долговременную коррозионную стойкость материала.

Полученные результаты показывают, что использование фумаратсодержащих гибридных покрытий является перспективной стратегией для обеспечения управляемой деградации магниевых имплантатов в физиологических средах.

В четвертой главе исследованы гибридные силикатно-фторидные ПЭО-покрытия (SiF) на сплаве МА8, модифицированные слоистыми двойными гидроксидами (SiF-СДГ) с двумя типами ингибиторов коррозии – бензотриазолом (SiF-СДГ-БТА и SiF-СДГ(БТА)) и олеатом натрия (SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ)). Методами РФА, GIXRD, РФЭС и μ XRD подтверждено формирование фазы гидроталькита ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) на поверхности ПЭО-покрытия. Проведены электрохимические испытания образцов в растворе NaCl, которые подтвердили реализацию механизма самозалечивания.

СДГ-содержащие покрытия с бензотриазолом

На основе силикатно-фторидного ПЭО-покрытия на сплаве МА8 посредством обработки горячим раствором были сформированы слоистые двойные гидроксиды в виде гидроталькита, в которые введен ингибитор коррозии бензотриазол (БТА) – или одновременно с синтезом СДГ (SiF-СДГ(БТА)), или путем последующей импрегнации СДГ (SiF-СДГ-БТА). Методами РФА, РФЭС и рамановской спектроскопии подтверждено образование СДГ и наличие БТА как на поверхности, так и в межслоевом пространстве структуры (в случае одностадийного метода – с увеличением межплоскостного расстояния). Гибридное покрытие SiF-СДГ(БТА) характеризуется более равномерным распределением ингибитора и его включением в межслоевое пространство, что подтверждается ростом параметра d_{006} (рисунок 6).

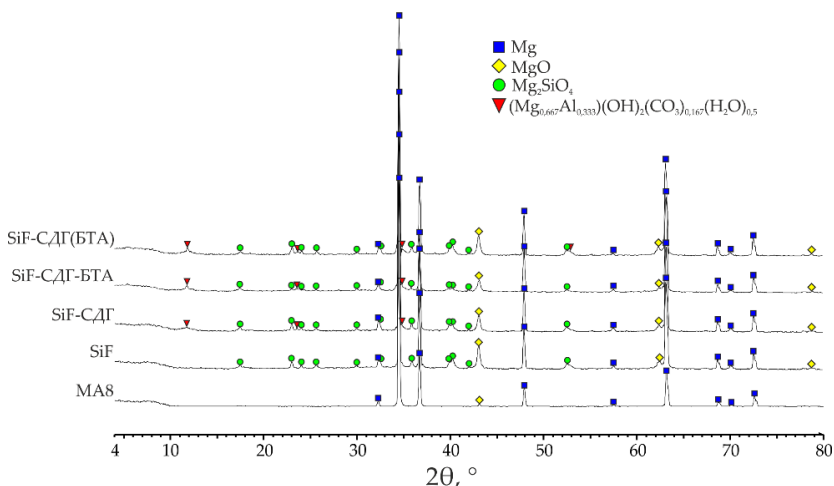


Рисунок 6 – Диффрактограммы, полученные методом РФА, для сплава МА8 с различными защитными покрытиями

Электрохимические испытания показали, что SiF-СДГ(БТА) обладает наилучшими защитными свойствами: поляризационное сопротивление выше в 90 раз, а плотность тока коррозии ниже в 29 раз, чем в базовом ПЭО-слое; а модуль импеданса достигает $8,48 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (при $8,37 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для базового SiF-покрытия). Скорость коррозии для образца с данным защитным слоем уменьшается на 30 % по сравнению с ПЭО-покрытием. Локальные электрохимические методы (SVET/SIET, рисунок 7) подтвердили способность к самозалечиванию: в области искусственно созданных дефектов происходит диффузия БТА, образуется комплекс $\text{Mg}(\text{БТА}-\text{H})_2$ и затем плотный слой $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которые эффективно залечивают микроповреждение. Синтез СДГ-содержащего покрытия, импрегнированного БТА одностадийным способом, обеспечивает более длительное и стабильное ингибирующее действие, чем двухстадийная обработка ПЭО-слоя.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования БТА в системах активной защиты, основанных на сочетании ПЭО-матрицы и слоистых наноконтейнеров. Предложенный механизм активной защиты включает высвобождение БТА из межслоевого пространства СДГ при интенсификации коррозии сплава, что создает возможности для реализации управляемой антикоррозионной защиты магниевых сплавов.

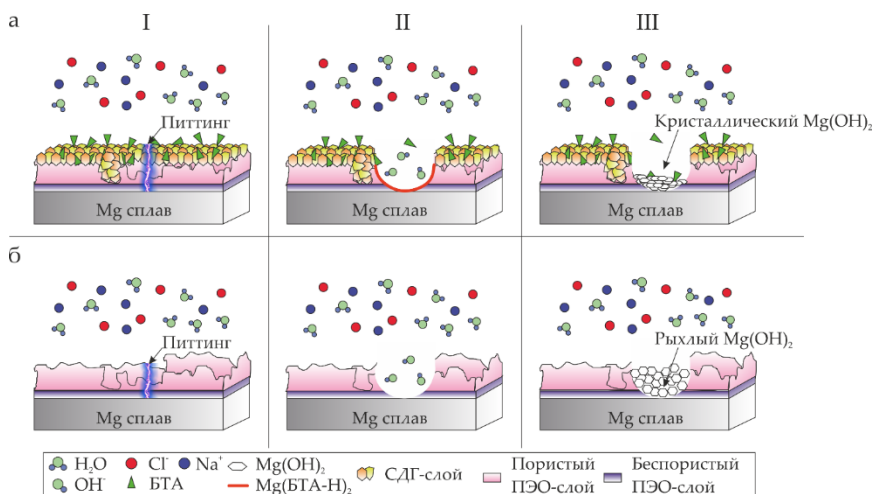


Рисунок 7 – Механизм коррозионной деградации магниевого сплава с SiF-СДГ(БТА)- (а) и базовым (б) ПЭО-покрытием. I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициация коррозионного процесса, приводящая к растворению магниевой матрицы (а, б); диффузия БТА в дефектную зону с возможным образованием $\text{Mg}(\text{БТА}-\text{H})_2$ (а); III – молекулы БТА и слой $\text{Mg}(\text{БТА}-\text{H})_2$ ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (а); рыхлые продукты $\text{Mg}(\text{OH})_2$ формируются в зоне дефекта ПЭО-покрытия (б)

СДГ-содержащие покрытия с олеатом натрия

В данном разделе на силикатно-фторидных ПЭО-слоях были сформированы СДГ-содержащие слои, модифицированные олеатом натрия двумя способами. Одностадийный метод синтеза СДГ в присутствии олеата натрия (SiF-СДГ(ОЛ)) приводит к получению более гладкой однородной поверхности, лучшему запечатыванию пор, меньшему размеру кристаллитов СДГ (1–2 мкм против 4–5 мкм для двухстадийного метода) и значительно более высокому содержанию углерода в составе покрытия (44,8 ат.%), что указывает на эффективное включение олеата натрия в структуру защитного слоя. Методами РФА, РФЭС и КР подтверждено наличие гидроталькита и олеата в составе покрытия.

Электрохимические испытания (рисунок 8) показали, что SiF-СДГ(ОЛ) обладает наилучшими защитными свойствами: модуль импеданса на частоте 0,1 Гц достигает $1,1 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, поляризационное сопротивление на порядок выше, чем у образцов без олеата натрия, плотность тока коррозии снижается до $0,02 \text{ мкА/см}^2$, а скорость коррозии минимальна ($P_w = 0,025 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, $P_n = 0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$).

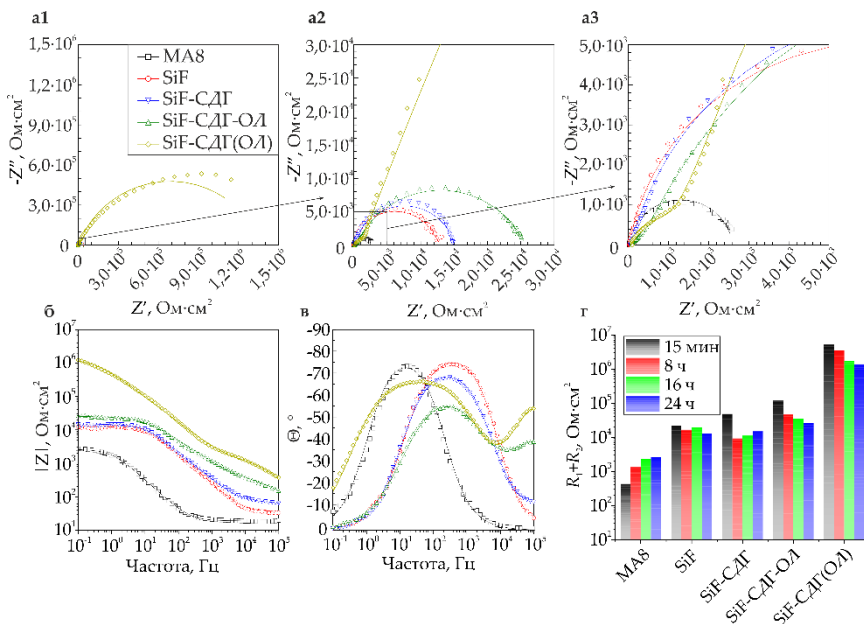


Рисунок 8 – Диаграммы Найквиста (a1–a3) и Боде (б, в) для исследуемых образцов после 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl. Изменение поляризационного сопротивления ($R_1 + R_2$) после 15 мин, 8, 12 и 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl магниевого сплава MA8 с различными покрытиями (г)

Локальные электрохимические сканирующие методы (SVET/SIET) подтвердили способность покрытия к самовосстановлению (рисунок 9). Карты распределения локального pH показывают активное распространение коррозии в

образцах без ингибитора (SiF и SiF-СДГ). В течение всего периода выдержки в 0,05 М растворе NaCl вблизи дефектных зон фиксируются высокие значения водородного показателя, достигающие 9,8 (SiF) и 9,6 (SiF-СДГ). Высокие значения pH среды свидетельствуют об интенсивном протекании на исследуемой поверхности катодной полуреакции при коррозии магниевого сплава. Введение олеата в покрытие значительно снижает коррозионную деградацию после 24 ч выдержки в 0,05 М NaCl. Локальный pH раствора смещается в сторону нейтральных значений (8,0–8,8), что указывает на эффективное подавление коррозионного процесса. В течение 24 ч выдержки происходит снижение электрохимической активности олеатсодержащих образцов вследствие формирования стабильных защитных слоев в области дефектов.

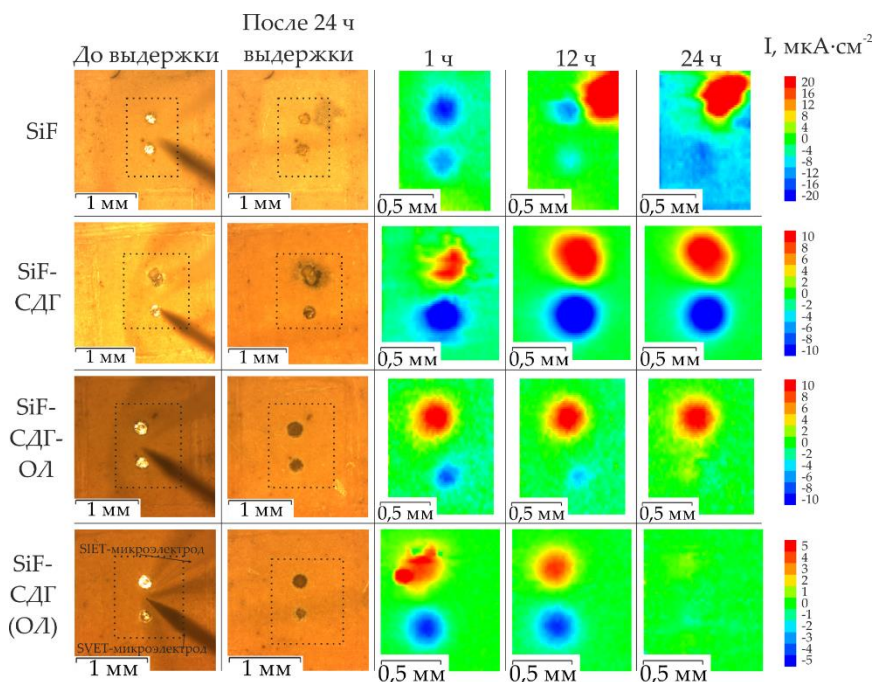


Рисунок 9 – Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов с различными покрытиями после 1, 12 и 24 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl

Наиболее эффективные результаты в подавлении коррозии были установлены при анализе свойств гибридного покрытия, синтезированного в одну стадию с использованием олеата натрия. Для этого образца спустя 24 ч выдержки на SVET-картах наблюдается существенное уменьшение размера и активности анодных и катодных зон и одновременно происходит снижение локального pH в сторону нейтральных значений, что свидетельствует о существенном снижении интенсивности локальной коррозии в области поврежденного участка поверхности.

Показано, что при повреждении покрытия олеат натрия высвобождается, реагирует с ионами Mg^{2+} с образованием олеата магния, тем самым залечивая область дефекта. Анализ кинетики выхода олеата натрия из состава защитного слоя показал, что из покрытия, полученного в две стадии, высвобождается больше ингибитора, однако для покрытия, полученного в одну стадию, характерно более равномерное выделение данного вещества.

Таким образом, были исследованы гибридные ПЭО-покрытия на сплаве МА8, модифицированные слоистыми двойными гидроксидами с двумя типами ингибиторов коррозии – бензотриазолом и олеатом натрия. В обоих случаях показано, что формирование СДГ на поверхности ПЭО-слоя значительно повышает коррозионную стойкость, а введение органических ингибиторов обеспечивает активную антикоррозионную защиту с эффектом самозалечивания при микроповреждениях. Одностадийный синтез (интеркаляция ингибитора непосредственно при образовании СДГ) оказался более эффективным, чем двухстадийная обработка. Он обеспечивает лучшее запечатывание пор, более высокое содержание ингибитора в покрытии и высокую стабильность защитных антикоррозионных свойств. Наилучшие результаты достигнуты для системы SiF-СДГ(ОЛ), т.е. с олеатом натрия, которая продемонстрировала максимальное значение модуля импеданса на низкой частоте (более 10^6 Ом·см²), минимальную скорость коррозии (менее 0,03 мм·год⁻¹) и выраженную способность к пассивации дефектов за счет образования олеата магния.

Разработанные гибридные покрытия открывают перспективы для создания эффективных биосовместимых защитных слоев, с контролируемой скоростью деградации магниевых имплантатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са гибридных покрытий нового поколения с высокими защитными характеристиками; с использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов анализа изучены особенности их морфологической структуры, определен уровень антикоррозионных защитных характеристик, установлены механизмы деградации и самозалечивания поверхностных слоев.

2. Установлены ранее неизвестные закономерности влияния карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на подавление коррозионного разрушения магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl). Эффективность ингибиторов коррозии возрастает в ряду: глюконат натрия → гликолят натрия → фумарат натрия. Показано, что фумарат натрия обладает максимальной ингибирующей эффективностью (до 81 % при концентрации 0,1 М), обеспечивая снижение скорости коррозии в 5–8 раз (в зависимости от метода определения) по сравнению с раствором без ингибитора. Скорость коррозии для сплава МА8 в растворе с 0,1 М фумаратом натрия составила $P_w = 0,07$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,04$ мм·год⁻¹ против $P_w = 0,34$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,29$ мм·год⁻¹ в растворе без ингибитора; для сплава Mg–0,8Са – $P_w = 0,11$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,07$ мм·год⁻¹ против 0,19 и 0,17 мм·год⁻¹ соответственно.

3. С использованием методов РФЭС, КР-спектроскопии и локального электрохимического анализа (SVET/SIET) предложен механизм ингибирующего действия карбоксилатов. Установлено, что фумарат и гликолят натрия взаимодействуют с поверхностным слоем сплава через карбоксильные группы, способствуя формированию малорастворимых комплексных соединений, а также более плотного и кристаллического слоя продуктов коррозии (MgO/Mg(OH)₂/MgCO₃). Для фумарата натрия, кроме того, реализуется механизм образования металлоорганического каркаса за счет сшивки молекул фумаровой кислоты ионами Mg²⁺, что обеспечивает его более высокую эффективность. Показано, что низкая эффективность глюконата натрия обусловлена внутримолекулярной этерификацией глюконовой кислоты с образованием глюконо-δ-лактона, что приводит к локальному подкислению среды и усилению коррозии на начальных этапах.

4. Разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са гибридного покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, поры которого импрегнированы карбоксилатами и запечатаны поликапролактоном, изучены свойства сформированных защитных слоев. Установлена избирательная совместимость карбоксилатов с матрицей ПЭО-слоя. Показано, что фумарат натрия в составе гибридного покрытия обеспечивает наилучшие защитные свойства: после 24 ч выдержки в хлоридсодержащей среде поляризационное сопротивление для данного образца достигает 22 кОм·см², плотность тока коррозии – 0,21 мкА/см², скорость коррозии $P_w = 0,21$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,12$ мм·год⁻¹, тогда как для покрытия с поликапролактоном без ингибитора эти параметры составляют $R_1 + R_2 = 10$ кОм·см², $I_c = 0,42$ мкА/см², $P_w = 0,29$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,18$ мм·год⁻¹.

5. Впервые проведен синтез слоистых двойных гидроксидов на силикатно-фторидных ПЭО-слоях, сформированных на сплаве МА8. Разработан

способ получения слоистых двойных гидроксидов в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии путем импрегнации ингибитора в покрытие с помощью одностадийного (СДГ синтезированы в растворе, содержащем бензотриазол / олеат натрия) или двухстадийного подхода (после образования СДГ образец был выдержан в растворе, содержащем бензотриазол / олеат натрия). Методами РФА, GIXRD, РФЭС и μ XRD подтверждено формирование фазы гидроталькита ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) на поверхности ПЭО-покрытия.

6. Установлено влияние способа введения ингибитора коррозии в СДГ на морфологическую структуру и защитные свойства гибридных покрытий. Экспериментально доказано, что синтез СДГ в присутствии бензотриазола или олеата натрия придает материалу более высокие защитные свойства по сравнению с двухстадийным подходом. Для бензотриазолсодержащего покрытия зафиксированы высокие антикоррозионные параметры: $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 0,85 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 14 \text{ нА/см}^2$. Скорость коррозии для данного образца $P_H = 0,21 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, что на 30 % ниже, чем для сплава с базовым ПЭО-покрытием. Для олеатсодержащего покрытия установлено, что введение ингибитора в процессе синтеза СДГ приводит к уменьшению размера кристаллитов СДГ (с 4–5 мкм до 1–2 мкм) и их герметизации, обеспечивая более высокие защитные характеристики ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,1 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, $P_H = 0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$) по сравнению с покрытием, сформированным при использовании двухстадийной обработки ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 24 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, $P_H = 0,037 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$).

7. Впервые (с использованием методов SVET/SIET) подтверждена способность разработанных СДГ-содержащих покрытий, импрегнированных бензотриазолом или олеатом натрия, к самозалечиванию. Установлен механизм активной антикоррозионной защиты при локальных повреждениях гибридных покрытий на магниевых сплавах, основанный на высвобождении ингибитора в области искусственно созданного дефекта, его диффузии к поврежденному участку и образовании защитных малорастворимых комплексов: для бензотриазола – $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$, для олеата натрия – $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$. Это приводит к снижению локальной электрохимической активности зоны дефекта, что подтверждается уменьшением диапазона локальных значений плотности тока и pH в течение 24 ч выдержки образца в хлоридсодержащей среде.

Основное содержание диссертации Номеровского А.Д. изложено в следующих работах.

Монография

1. 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. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК

2. Nomerovskii A.D., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Preparation of a layered double hydroxide on the PEO-coated MA8 magnesium alloy: electrochemical and corrosion properties // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2022. Vol. 15 (3.1). P. 197–203. DOI: 10.18721/JPM.153.133
3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing *in-situ* grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. Vol. 11 (10). P. 3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016
4. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия с наноконтейнерами из слоистых двойных гидроксидов, заполненных ингибитором коррозии // *Вестник ДВО РАН*. 2023. № 6 (232). С. 65–75.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024. Vol. 12 (7). P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004
6. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // *Вестник ДВО РАН*. 2024. № 6 (238). С. 41–56. DOI: 10.31857/S0869769824060046
7. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Номеровский А.Д., Гнеденков С.В. Самовосстанавливающиеся покрытия, содержащие слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии, для антикоррозионной защиты магниевых сплавов // *Теоретические основы химической технологии*. 2024. Т. 58 (6). С. 772–783. DOI: 10.31857/S0040357124060104 [Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Gnedenkov S.V. Self-healing coatings containing layered double hydroxides impregnated with a corrosion inhibitor for anti-corrosion protection of magnesium alloys // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2024. Vol. 58 (6). P. 2017–2027. DOI: 10.1134/S0040579525601074].
8. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для

антикоррозионной защиты магниевого сплава МА8 // *Вестник ДВО РАН*. 2025. № 4 (242). С. 54–66. DOI: 10.7868/S3034530825040059

9. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние фумарата и гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии магниевого сплава // *Вестник ДВО РАН*. 2026. № 2 (246). С. 19–29. DOI: 10.7868/S3034530826020028
10. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные карбоксилатсодержащие покрытия для эффективной защиты магниевых сплавов от коррозии // *Химическая физика*. 2025. Т. 44, № 11. С. 16–27. DOI: 10.7868/S3034612626110023
11. Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Prutskov G.V., Lu X., Ustinov A.Yu. The sodium oleate effect on protective properties of PEO-LDH-coating on MA8 magnesium alloy // *Smart Materials in Manufacturing*. 2027. Vol. 5. P. 100165. DOI: 10.1016/j.smmf.2026.100165

Патент

12. Заявка на изобретение № 2026111791 «Гибридные карбоксилатсодержащие покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» / Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Заявл. 17.04.2026. Экспертиза по существу.

Публикации в сборниках и материалах конференций

13. Nomerovskii A.D., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Modification of the PEO-coating on MA8 Mg alloy using layered double hydroxide: electrochemical behavior, protective properties // *Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings*. Vladivostok: Dalnauka, 2022. P. 187–188.
14. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Применение слоистых двойных гидроксидов как наноконтейнеров для органических молекул на примере олеата натрия // *Первая научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицины ДВФУ, Владивосток, 8–10 июня 2022 г.: материалы конференции*. Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2022. С. 31. DOI: 10.24866/7444-5334-3
15. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Олеатсодержащие композиционные покрытия, сформированные с использованием слоистых двойных гидроксидов на биорезорбируемом магниевом сплаве // *Будущее биомедицины 2023 = Future of Biomedicine: Young 2023: IV форум молодых ученых, 19–21 апреля 2023 г., Владивосток, о. Русский: материалы конференции*. Владивосток: ДВФУ, 2023. С. 47.
16. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Бензотриазолсодержащие защитные покрытия с функцией самозалечивания на магниевом сплаве МА8 // *Труды Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием, г. Москва, 23–27 октября 2023 г. Москва, 2023*. С. 119–120.
17. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С. Влияние органических ингибиторов коррозии на электрохимическую активность магниевого сплава в

- физиологическом растворе // XIII научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвящ. 300-летию Российской академии наук: сборник научных трудов. Владивосток, 2024. С. 55–57. DOI: 10.29039/978-5-9736-0723-4
18. Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Smart-покрытия нового поколения с функцией таргетной доставки активных компонентов для контроля процесса деградации функциональных материалов // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы 2024»: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2024. С. 29.
 19. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Ингибиторы коррозии на основе карбоновых кислот для резорбируемых имплантатов из магниевых сплавов // Всероссийский форум молодых учёных, посвящ. 300-летию Российской академии наук и 80-летию создания Академии медицинских наук СССР (РАМН) «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра»: сборник научных трудов. Москва, 2024. С. 795–799.
 20. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Эффективность биосовместимых ингибиторов коррозии на основе карбоновых кислот для защиты магниевого сплава МА8 // X Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции»: тезисы докладов. Москва, 2024. С. 45–46.
 21. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние гликолята натрия на электрохимическое поведение магниевого сплава в изотоническом растворе // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского: сборник научных трудов. Томск, 2024. Т. 2. С. 308–309.
 22. Номеровский А.Д., Марченко В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Разработка способа формирования карбоксилатсодержащих smart-покрытий для контролируемой деградации магниевого сплава МА8 // XI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва, 23–25 апреля 2025 г.: тезисы докладов. М.: Федеральный исслед. центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2025. С. 83.
 23. Номеровский А.Д., Марченко В.С., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Защитные фумаратсодержащие smart-покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 19–23 мая 2025 г.). Т. 2. ISBN 978-5-4387-1284-8 (т. 2). С. 278–279.
 24. Nomerovskii A.D., Gnedenkov A.S., Marchenko V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Hybrid Fumarate-containing Protective Coatings for MA8 Magnesium Alloy // Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials Vladivostok, Russia, 11 – 15 July, 2025. – 245 p. ISBN 978-5-8044-1757-5.

25. Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Механизм деградации и самозалечивания гибридных smart-покрытий с функцией активной антикоррозионной защиты // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», 4–10 июля 2025 г., Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Горячинск). [Электронное издание]. Улан-Удэ: Изд-во ИМБТ СО РАН, 2025. С. 439–440. DOI: 10.30792/978-5-7925-0672-5-2025-4-533
26. Номеровский А.Д., Гнеденков А.С. Самозалечивающиеся покрытия для активной антикоррозионной защиты биорезорбируемых магниевых сплавов: особенности формирования, механизм ингибирования // XIV научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвящ. 55-летию юбилею Института химии ДВО РАН (18–22 мая 2026 г.): сборник научных трудов. Владивосток, 2026. С. 60–65. DOI: 10.24866/9736-0792-0
27. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Защитные биосовместимые покрытия для резорбируемых имплантатов из магниевых сплавов // Тезисы II Всероссийского форума молодых ученых «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра», 16–17 апреля 2026 г., Москва. Москва, 2026. С. 215.
28. Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Smart-покрытия нового поколения для контроля процесса коррозии функциональных материалов // Труды XXVI международной конференции по науке и технологиям Россия–Корея–СНГ (Москва, 16–18 июля 2026). М.: Новосибирский государственный технический университет, 2026. С. 103–107.

Номеровский Алексей Дмитриевич

ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ:
ФОРМИРОВАНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ

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.....